

Année 1968

N° d'ordre : 302

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Christian BOSTVIRONNOIS

Ingénieur E. S. C. I. L.

Assistant à la Faculté des Sciences de Lyon

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude du système ternaire
eau
hydroxyde de cesium
carbonate de cesium

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 19 Octobre 1968, devant la Commission d'Examen.

R. PARIS

Président

J. BOUSQUET

R. COHEN-ADAD

A. TRANQUARD

} Examineurs

Imprimerie Louis LÉGER

28, Place Jules Grandclément, 28

VILLEURBANNE (Rhône)

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Christian BOSTVIRONNOIS

Ingénieur E. S. C. I. L.

Assistant à la Faculté des Sciences de Lyon

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude du système ternaire
eau
hydroxyde de césium
carbonate de césium**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 19 Octobre 1968, devant la Commission d'Examen.

R. PARIS

Président

J. BOUSQUET

R. COHEN-ADAD

A. TRANQUARD

} Examineurs

Imprimerie Louis LÉGER

28, Place Jules Grandclément, 28
VILLEURBANNE (Rhône)

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honorairesMM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri,
DEJARDIN, VIRET, AUMERASDoyen

M. J. BRACONNIER

Assesseurs

MM. L. DAVID, J. BOIDIN

Professeurs

MM. H. LONGCHAMBON

M. PRETTRE

C. COURTY

R. KUHNER

G. MALECOT

R. PARIS

J. JANIN

J. FLANDRIN

R. BERNARD

V. NIGON

H. GAUTHIER

J. WAUTIER

J. CHOPIN

J. BRACONNIER

J. CUEILLERON

C. EYRAUD

A. SARAZIN

J. BOIDIN

G. PERES

G. MESNARD

R. GRANDMONTAGNE

J. LAFOUCRIERE

J. DREUX

S. TEICHNER

M. PAVANS de CECCATTY

J.C. MERLIN

M. DUFAY

G. PHILBERT

R. COHEN-ADAD

Minéralogie

Chimie industrielle

Chimie-Physique

Botanique

Mécanique rationnelle et appliquée

Chimie minérale

Physique générale

Géologie appliquée

Physique industrielle

Zoologie expérimentale

Géologie

Zoologie

Chimie biologique

Calcul différentiel et intégral

Chimie

Chimie minérale

Physique nucléaire

Microbiologie et Mycologie

Physiologie

Electronique

Physique

Physique nucléaire théorique

Chimie organique

Chimie industrielle

Zoologie

Chimie Analytique

Physique de l'Atmosphère

Physique

Chimie

MM. L. DAVID
 J. CHANEL
 G. MAURY
 J. DEPRAZ
 J. GAUTHIER
 F. GAUME
 R. UZAN
 J. M. LEGAY
 A. LAFCRGUE
 J. GERMAIN
 M. CHENEVOY
 J. BIGAY
 Mme M. ERICSON
 M. G. DESCOTES

Géologie
 Psychophysiologie
 Méthodes mathématiques de la Physique
Physique nucléaire
 Chimie
 Physique
 Physique
 Biologie animale
 Physique
 Chimie
 Pétrographie
 Astronomie
 Physique
 Chimie organique

Professeurs sans chaire

MM. R. FERON
 R. GINET
 G. ASCH
 P. MICHEL
 Mle M. MAITROT
 MM. P. GEVIN
 D. PONASSE
 J. d'INCAN
 P. LEFEBVRE
 R. PERNET
 R. CHERY
 R. BERGEON
 Mle D. GAUTHERON
 MM. A. ERBEIA
 Y. LEMCIGNE
 L. MARTEL
 G. MICHEL
 P. PICARD
 P. LEBRETON
 J. TOUSSET
 E. COMBET
 J. DAVID

Mathématiques
 Zoologie
 Physique
 Minéralogie
 Physique
 Géologie
 Mathématiques
 Physique C.S.U.
 Mathématiques
 Mathématiques
 Physique
 Physique C.S.U.
 Chimie biologique
 Physique
 Botanique
 Mécanique
 Biochimie
 Mathématiques
 Biologie végétale
 Chimie
 Mathématiques
 Biologie animale

Maîtres de Conférences

MM. G. DEMARCQ
 R. SCHMITT
 A. LAURENT
 A. RCT
 P. BETHOUX
 M. GUSAKOW
 Mle G. THOMAS
 MM. H. BUCHWALTER
 J. BCUZON
 J. COSNIER

Géologie
 Physique
 Chimie organique
 Mathématiques
 Mathématiques
 Physique
 Chimie minérale
 Mathématiques C.S.U.
 Mathématiques C.S.U.
 Psychophysiologie

Mle D. LAMCURE
 MM. M. PORTHULT
 G. VALLET
 Y. HAUGAZEAU
 R. ENAY
 P. BERTHET
 J. BRUN
 J. DELMAU
 E. EL BAZ
 R. FONTANGES
 J. HUET
 P. REMOND
 P. JANIN
 C. RUHLA
 C. DUPUY
 M. CHASTRETTE
 J. PARIS
 J. DAILLIE
 J.P. LARPENT
 Mle M.J. WORBE
 MM. HOLLEY
 BURQ
 A. RCUX

Biologie végétale
 Chimie C.S.U.
 Chimie macromoléculaire
 Mathématiques
 Géologie
 Biologie végétale
 Biologie animale
 Physique
 Physique-Electricité
 Physiologie
 Chimie
 Mathématiques C.S.U.
 Mathématiques
 Physique
 Physique
 Chimie
 Chimie
 Biologie animale
 Biologie végétale
 Physiologie
 Psychophysiologie
 Physique
 Biologie animale

Maître de Conférences adjoint

M. P. PIERRON Chimie

Conseiller administratif

M. J. BURNET

Secrétaire principal honoraire

M. A. RCUX

Personnel exerçant leurs fonctions
à l'I. N. S. A. de LYON

Directeur : M. M. BONVALET

Professeurs

MM. R. GELIN	Chimie organique
R. ARNAL	Electronique
M. PEYRON	Chimie-Physique
L. EYRAUD	Electricité-Electrotechnique
P. LAVIOLETTE	Biologie animale
H. PACHECO	Chimie biologique
E. PERNOUX	Optique
M. ROLIN	Thermodynamique chimique
	Physique de la matière

Professeurs sans chaire

MM. R. GOUTTE	Electricité-Electrotechnique
J. BOUSQUET	Chimie minérale
C. GUILLAUD	Electricité-Electrotechnique

Maîtres de Conférences

MM. M. CHEVRETON	Chimie
B. CLAUDEL	Chimie
L. CRONENBERGER	Chimie biologique
C. DUC-MAUGE	Chimie
P. GOBIN	Métallurgie
M. GODET	Mécanique
J. GOLE	Chimie macromoléculaire
C. GUITTARD	Physique
J. JOUBERT	Mécanique
J. LAFON	Mathématiques
M. LALANNE	Mathématiques
B. LESPINASSE	Génie chimique
G. MONNIER	Chimie des métaux
J. L. PETIT	Electrotechnique
P. PINARD	Physique de la matière
M. RICHARD	Electricité-Electrotechnique
R. RIVIERE	Cristallographie
J. ROBIN	Chimie industrielle
F. SALLES	Mécanique
L. SICARD	Mécanique
F. STOEBER	Microbiologie

Personnels exerçant leurs fonctions aux
I. U. T. de LYON et de SAINT-ETIENNE

I. U. T. - LYON : Directeur : M. L. FEUVRAIS

Professeur

M. L. FEUVRAIS

Physique

Maîtres de Conférences

MM. B. POUYET
A. VILLE
M. GAILLARD
R. BUCHE

Photochimie
Biologie appliquée
Electronique
Informatique

I. U. T. - SAINT-ETIENNE : Directeur : M. J.C. MERLIN

Maître de Conférences

MM. M. COTTON
M. DAILLER

Génie électrique
Physique

Personnels exerçant leurs fonctions

à l'Ecole Centrale Lyonnaise

Professeur sans chaire

M. J. MATHIEU

Mécanique des fluides

Maître de Conférences

Mle G. COMTE-BELLCT

Mécanique des fluides

M. GUIRALDENQ

Métallurgie physique

Maître de Conférences associé

M. A. MCIROUX

Mécanique appliquée

A MES PARENTS,

A TCUS CEUX QUI ME SONT CHERS.

A MCNSIEUR Aymond TRANQUARD

A MCNSIEUR R. CCHEN-ADAD

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie 1^o Cycle II de la Faculté des Sciences de Lyon, sous la direction de Monsieur Aymond TRANQUARD. Il m'est très agréable de pouvoir lui exprimer ma reconnaissance pour la sollicitude avec laquelle il a guidé mes recherches et l'aide bienveillante qu'il m'a apportée.

Que Monsieur le Professeur R. CCHEN-ADAD qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire trouve ici l'expression de ma vive gratitude. L'intérêt constant qu'il a manifesté pour mes recherches a constitué le plus précieux des encouragements.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur R. PARIS qui m'a fait le grand honneur d'accepter de présider ce Jury.

Monsieur le Professeur J. BCUSQUET a bien voulu examiner ce travail et fournir le sujet de la seconde thèse. Je le prie d'accepter l'assurance de ma respectueuse gratitude.

Mes remerciements vont aussi à mes camarades du Laboratoire pour l'ambiance si sympathique qu'ils ont créée et pour les discussions si profitables que nous avons eues.

Enfin, que le Service Technique, en particulier Madame DCHIN, trouve ici l'expression de mon amicale sympathie.

INTRODUCTION

Les sels de césium, beaucoup plus rares que les composés correspondants du lithium, du sodium et du potassium, n'ont pas trouvé d'utilisation industrielle véritable. Alors que des tonnages importants de dérivés des trois premiers alcalins et surtout du sodium et du potassium sont journellement utilisés, l'emploi des sels de césium reste presque exclusivement limité au laboratoire, en particulier pour les besoins de la radiochimie.

Si le carbonate et l'hydroxyde de césium ont fait l'objet d'assez nombreux travaux, aucun chercheur ne semble s'être intéressé au système ternaire eau-carbonate de césium-hydroxyde de césium. L'étude de ce système a été entreprise dans deux buts : d'une part, il était intéressant de confirmer les résultats relatifs à des systèmes binaires précédemment étudiés : eau-hydroxyde de césium (1), eau-carbonate de césium (2), carbonate de césium-hydroxyde de césium (3) ; d'autre part, ce travail apporte une contribution à une étude plus générale des systèmes eau-hydroxyde alcalin-carbonate alcalin entreprise par le laboratoire (4,5,6,7) et par Madame CARBONNEL (8,9).

Les méthodes d'étude de solutions fortement alcalines, corrosives, très sensibles à l'humidité et au gaz carbonique atmosphérique, ainsi que les techniques de préparation d'hydroxyde alcalin de haut degré de pureté sont classiques au laboratoire. Cependant, il m'a fallu résoudre les problèmes de miniaturisation d'appareillage imposés par le coût non négligeable des sels de césium.

Dans la première partie de ce mémoire sont présentés les techniques expérimentales ainsi que l'appareillage utilisé .

Un second chapitre est relatif aux produits mis en oeuvre et aux méthodes de dosage .

Enfin, la dernière partie concerne les résultats obtenus dans le système ternaire eau-césine-carbonate de césium.

Neuf isothermes ont été tracées entre -60°C et $+50^{\circ}\text{C}$. Elles ont permis d'établir le diagramme polythermique du système ternaire et de déterminer les coordonnées des points remarquables situés dans cet intervalle de température. Les domaines d'existence des sept espèces chimiques qui se sont manifestées ont pu être circonscrits.

CHAPITRE I

DETERMINATION DES EQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE DANS LES SYSTEMES TERNAIRES

Un système ternaire isobare possède trois degrés de liberté : la température et les concentrations relatives des constituants. Les techniques expérimentales d'étude d'un tel système reposent sur deux types de méthodes :

- Méthode statique (mesure de la solubilité) :

on détermine la nature et la composition des phases en équilibre à température constante ;

- Méthode dynamique :

on étudie la variation, en fonction du temps, d'une propriété physique d'un mélange de composition globale constante. Dans le cas de l'analyse thermique, on étudie la variation de la température en fonction du temps.

A - MESURE DES SOLUBILITES

Propriété fondamentale :

Considérons une isotherme correspondant aux équilibres liquide-solide d'un système ternaire (figure 1).

Si un mélange correspond à un domaine d'équilibre à deux phases (un solide et un liquide), les points représentatifs du mélange E et de la solution S et du solide P sont alignés. Si on effectue un prélèvement de solution saturée, le résidu est représenté par un point R également aligné avec S, E et P.

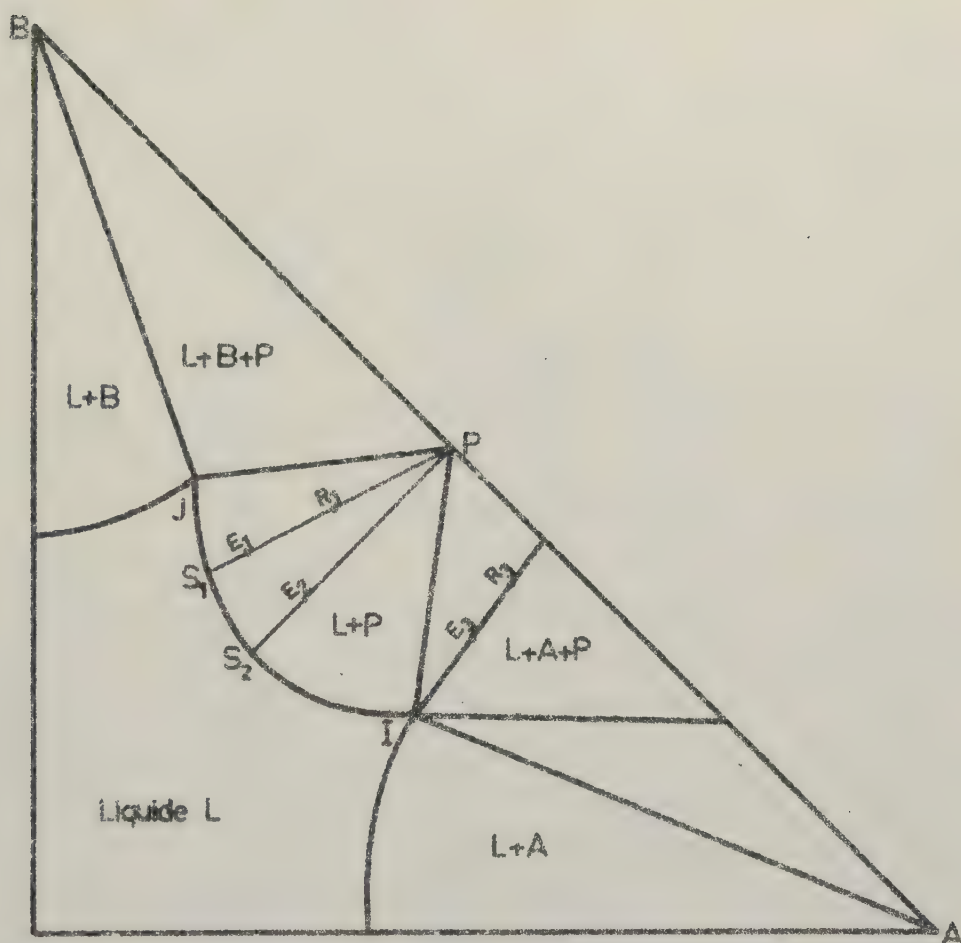
Si un mélange correspond à un domaine à trois phases, les points E et R sont alignés avec le point I, invariant isotherme relatif à la solution saturée en équilibre avec deux solides.

Méthode des ensembles : (CHRETIEN -10)

On part d'un mélange de composition connue (ensemble E). Lorsque l'équilibre est atteint, on prélève de la solution saturée que l'on analyse. La droite SE passe, aux erreurs expérimentales près, par le point représentatif de la phase solide en équilibre. Si on effectue plusieurs mesures, la convergence des droites SE permet de définir la composition du solide P.

Méthode des restes : (SCHREINMAKERS -11)

On part d'un mélange quelconque. Lorsque l'équilibre est atteint, on prélève le maximum de solution saturée. On analyse la solution saturée S et le résidu R (reste). La droite SR passe par le point représentatif du solide en équilibre.



- Figure 1 -

Dans ce travail, les deux méthodes ont été utilisées conjointement.

Appareillage :

Il comprend essentiellement le thermostat et le tube laboratoire. Cet appareillage, classique au laboratoire, a été en grande partie déjà décrit dans des publications antérieures (12).

1°) - Thermostats

Ils sont différents suivant la température choisie. Entre - 60°C et - 10°C, j'ai utilisé un cryostat Lauda UK 80. Le fluide thermostatique est l'alcool méthylique.

Entre - 80°C et - 40°C, la température est réglée à $\pm 0,2^\circ\text{C}$ près au moyen d'un bilame. Au-dessus, on utilise un thermomètre à contact (stabilité $0,05^\circ\text{C}$).

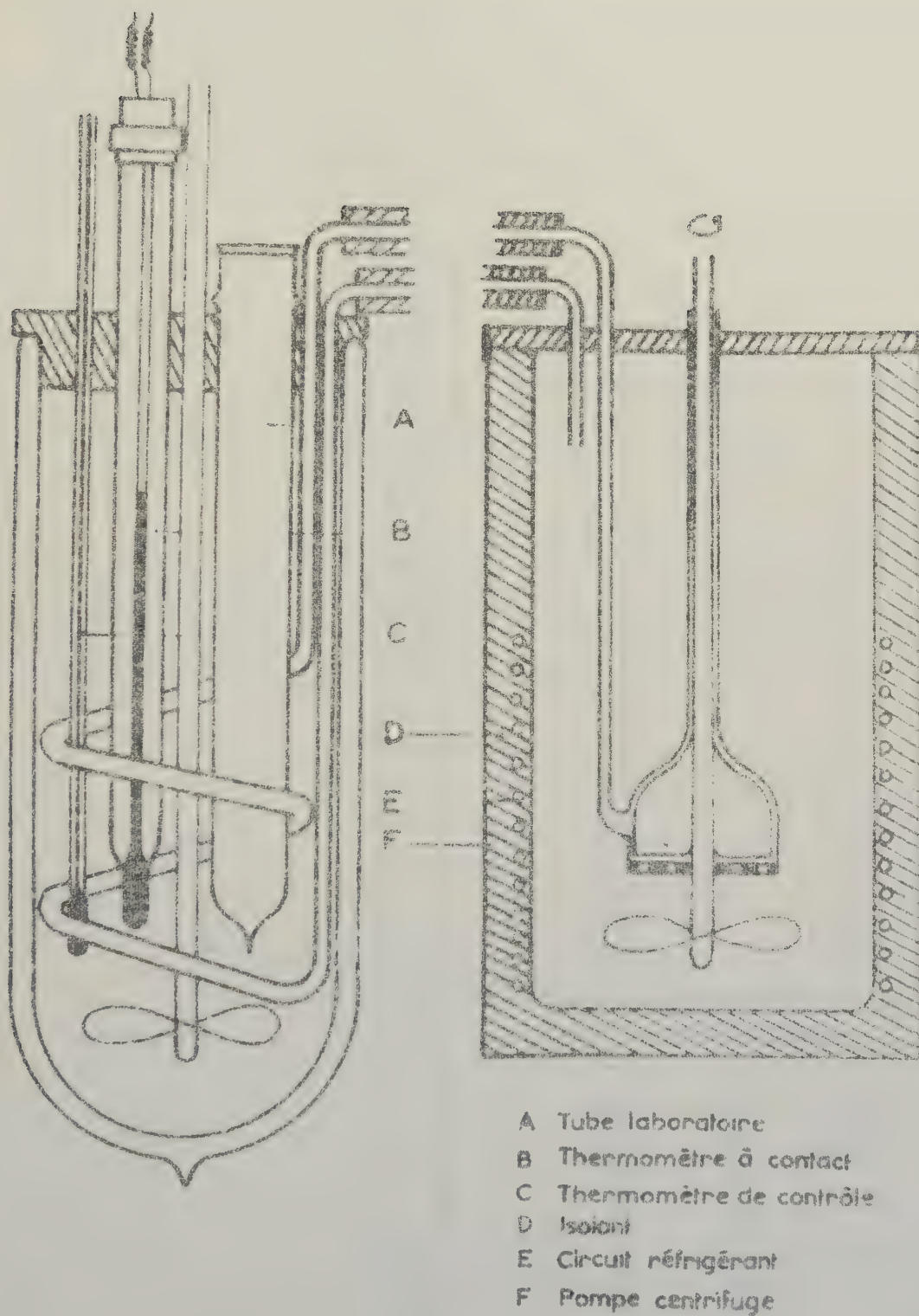
Entre - 10°C et + 50°C, le dispositif utilisé est représenté dans la figure 2. La température y est maintenue constante à $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Le fluide thermostatique est, suivant la température, l'alcool méthylique, l'eau ou l'huile.

2°) - Tube laboratoire et agitateur

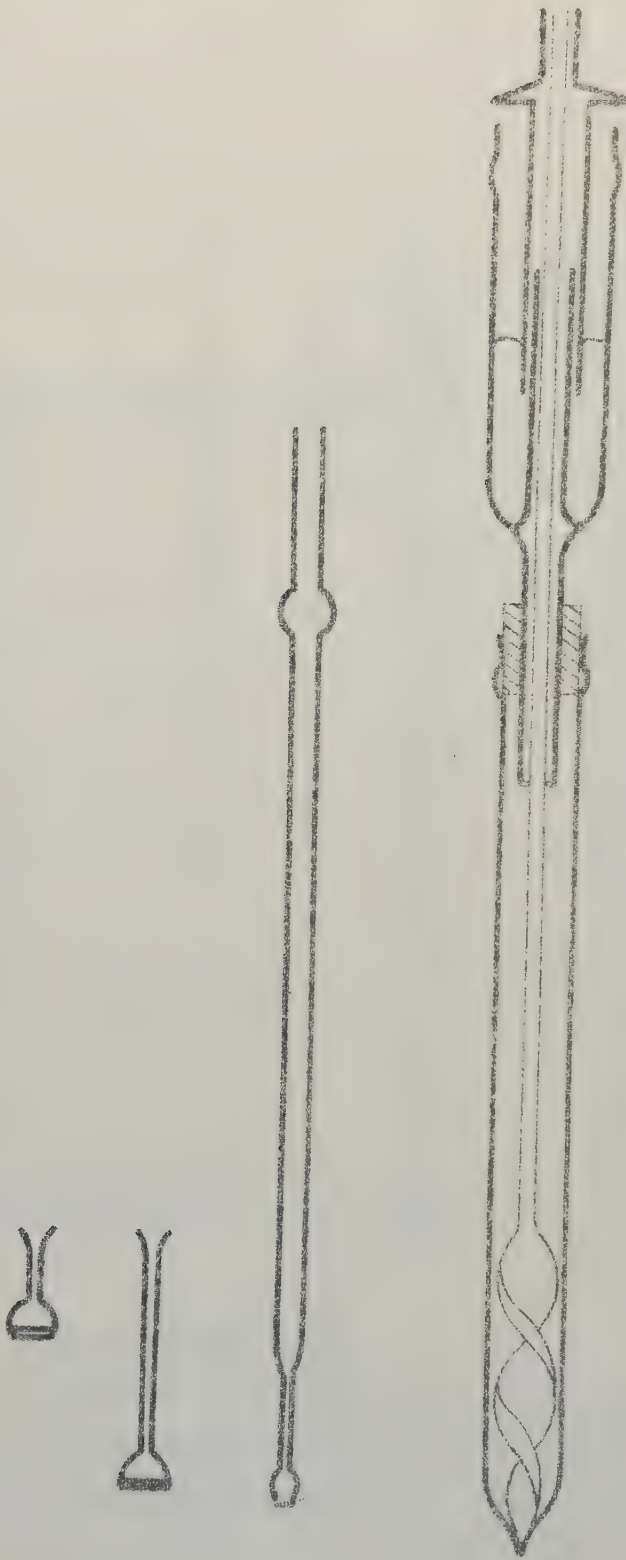
Le tube laboratoire (figure 3) est en verre pyrex. Il est muni d'un agitateur hélicoïdal. Les vitesses de rotation sont importantes et permettent, grâce à un brassage énergique du mélange, de réduire la durée de mise en équilibre. Afin d'éviter une carbonatation et une variation de la concentration du point ensemble, un joint de mercure isole de l'atmosphère le contenu du tube laboratoire.

3°) - Prélèvement

Nous avons utilisé des pipettes comportant à leur extrémité un rodage sur lequel se fixe un embout fermé par un disque de verre fritté (figure 3). L'embout a une longueur variable suivant la position



- Figure 2 -



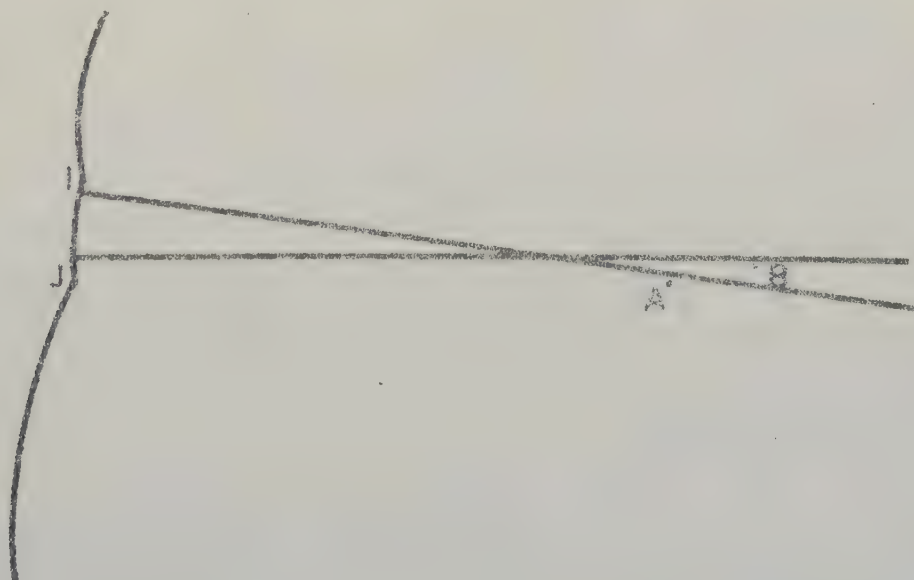
- Figure 3 -

du solide dans le tube laboratoire. Un embout court est le plus souvent utilisé : un embout plus long est nécessaire quand la phase solide surnage (cas de la glace par exemple). Le prélèvement opéré, on retire l'embout et on laisse écouler le liquide dans la cellule de dosage servant en même temps de vase à tarer.

Identification des phases

La méthode des ensembles ou la méthode des restes ne permettent pas toujours d'identifier avec certitude la phase solide qui se manifeste. En particulier, c'est le cas lorsque :

- le domaine d'équilibre à deux phases est très petit et que plusieurs espèces chimiques A, B... peuvent être localisées dans le domaine de convergence des droites joignant les points solution aux points ensemble ou reste (figure 4).



- Figure 4 -

- Les droites convergent mal parce que les couples ensemble-solution ou ensemble-reste sont trop voisins ou que les dosages sont trop imprécis.

Dans ces conditions, il faut faire appel à des méthodes annexes :

1°) - utilisation d'une impureté radioactive :

Le principe a déjà été publié (13). Une petite quantité de produit radioactif est ajoutée à la solution initiale homogène. Après cristallisation partielle, agitation à température constante et décantation, une partie de la solution saturée est prélevée et dosée ainsi qu'une partie du résidu cristallin imprégné d'eau-mère (reste). Une comparaison des activités radioactives spécifiques du couple solution saturée-reste permet de déterminer avec une bonne précision la composition de la phase solide qui précipite.

Cette méthode n'est pas générale : il faut, en effet, trouver un traceur radioactif de vie suffisamment longue, qui ne soit ni absorbé, ni entraîné par le précipité.

Par suite des erreurs liées aux dosages et aux comptages, la précision sur la composition de la phase solide n'est pas très bonne ; elle est de l'ordre de 3 % et, dans les meilleurs cas, elle n'excède pas 1 %.

2°) - Séchage des cristaux :

Au lieu d'évaluer, comme dans le cas précédent, la quantité de solution qui imprègne les cristaux, on peut chercher à rendre la masse cristalline aussi sèche que possible. Nous avons utilisé deux procédés :

- tirage à la trompe à vide : l'inconvénient majeur de ce procédé est le risque d'évaporation du solvant qui entraîne une modification de la concentration du résidu.

- Essorage :

Un appareil permettant de séparer les cristaux de la solution saturée à la température de l'expérience a été construit. Il est représenté dans les figures 5 et 6.

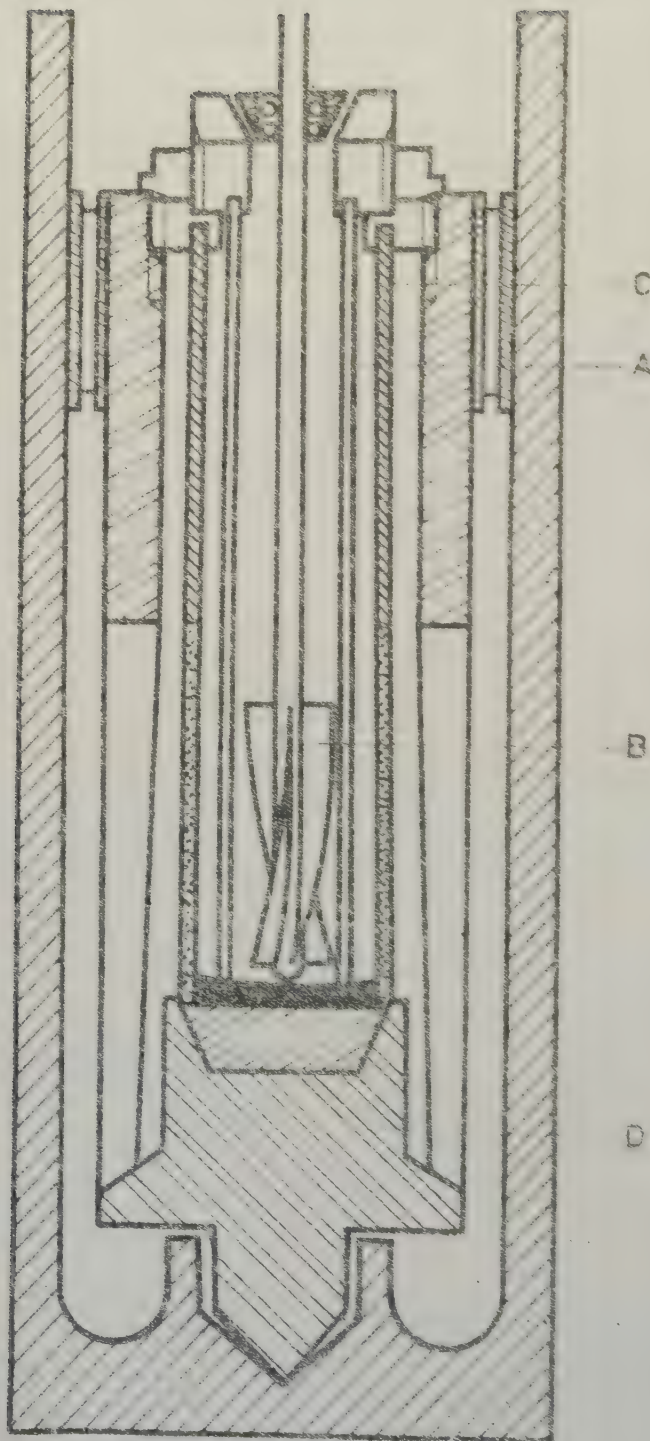
Au centre, un tube métallique A, ouvert aux deux extrémités, s'appuie vers le bas sur un disque de caoutchouc. Il contient le mélange à étudier q'un agitateur B permet d'homogénéiser.

Lorsque l'équilibre est atteint le tube central et l'agitateur sont enlevés. Le mélange de liquide et de solide s'écoule dans une cartouche filtrante C en poral (acier inoxydable fritté). Ce filtre est solidaire d'un cylindre métallique D reposant sur une crapaudine E. La partie centrale, mobile, est alors reliée à un moteur par l'intermédiaire d'une pièce G.

Pour une vitesse de rotation de 6.000 tours/minute, l'accélération, au niveau de la paroi du tube, est de l'ordre de 400 g.

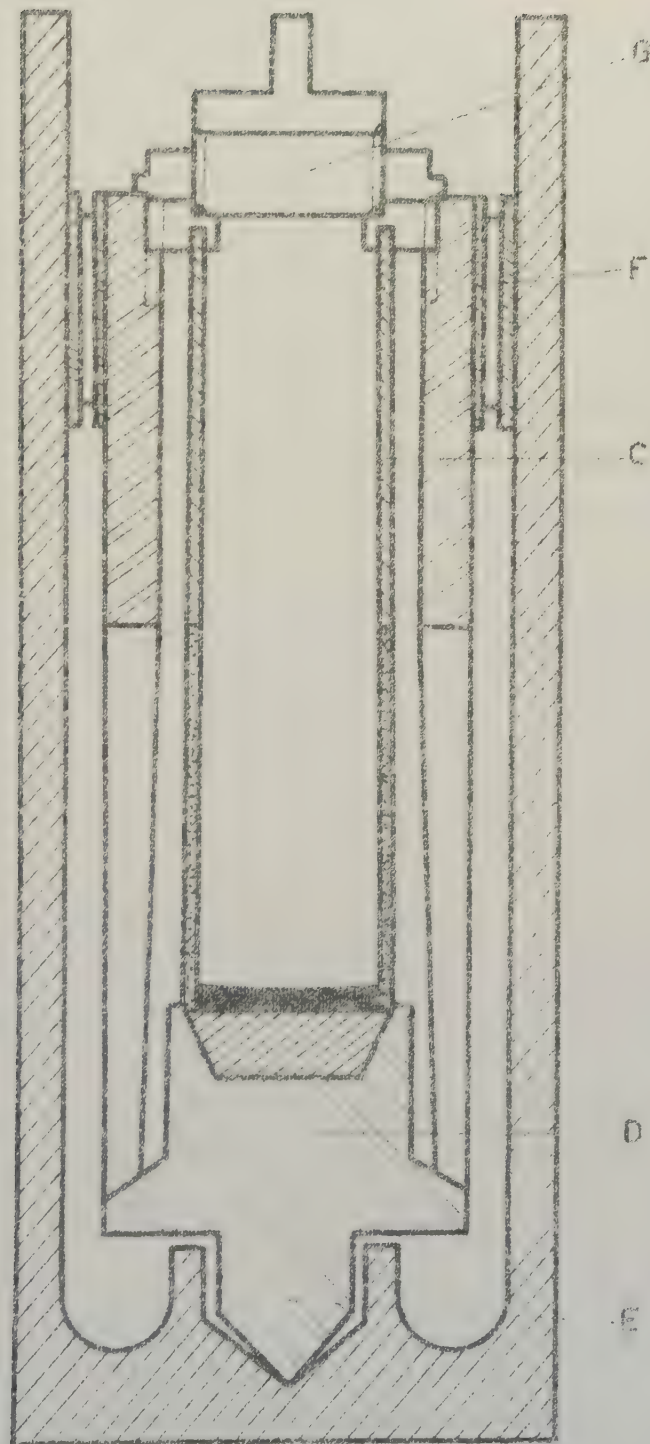
La principale difficulté observée avec cet appareil tient au fait qu'un roulement à aiguilles F a été utilisé pour empêcher les vibrations. Il en résulte, à ce niveau, un échauffement excessif ; c'est ce que montrent les essais effectués avec une solution saturée de KCl. Une même quantité de mélange a été employée dans chaque expérience. L'élévation de température au niveau du roulement et au niveau de l'échantillon ainsi que le taux d'humidité des cristaux ont été notés en fonction de la durée d'essorage.

temps d'essorage (mn)	0	1	2	3	5	10
température au niveau du roulement (°C)	22	50	60	67	74	80
température des cristaux au centre du tube (°C) ...	22	29	33	37	45	48
% en eau résiduelle dans KCl.....		3	2,7	2,4	2,1	1,9



Position solubilité

- Figure 5 -



Position essorage
- Figure 6 -

On voit que le séchage ne s'améliore que lentement après cinq minutes et que l'échauffement, très important au niveau du roulement, a une répercussion non négligeable au niveau des cristaux.

Dans sa forme actuelle, l'appareil a été employé pour vérifier la formule du trihydrate du carbonate de césium. En effectuant une solubilité à la température ordinaire, puis en essorant les cristaux pendant 10 minutes, on obtient un produit titrant 85,1 % de Cs_2CO_3 (la composition de $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ étant de 85,8 % en Cs_2CO_3 et son point de fusion, de 104°C).

B - ANALYSE THERMIQUE

Principe :

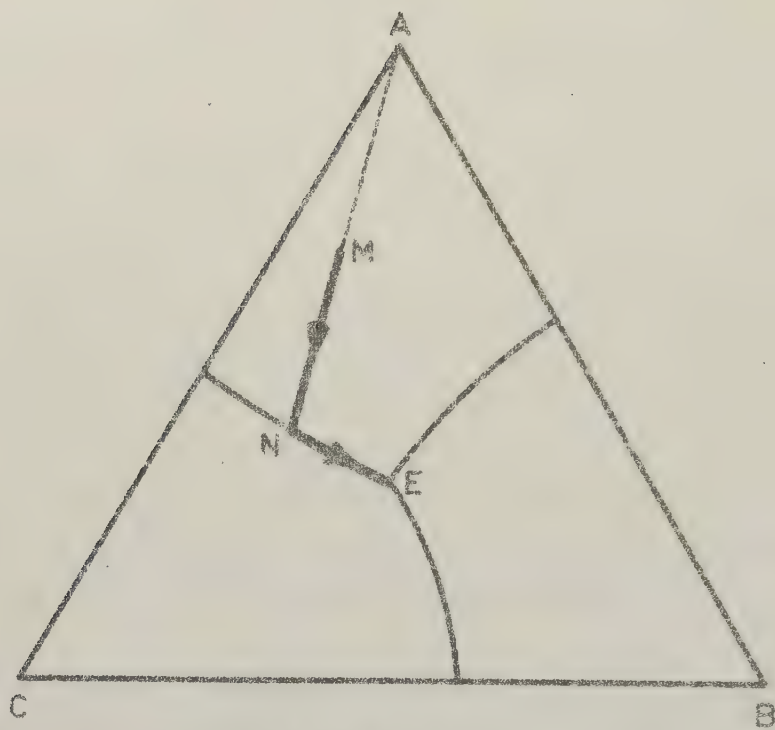
J'ai utilisé, dans ce travail, une méthode d'analyse thermique directe, par courbes d'échauffement (14,15) : un échantillon de composition connue est refroidi brutalement jusqu'à la température de l'air liquide ; il se forme en général un verre. La cristallisation est alors produite par un traitement thermique constitué par une série d'échauffements et de refroidissements successifs entre deux températures choisies en fonction de la composition du mélange.

Lorsque la cristallisation est complète, le tube laboratoire est réchauffé lentement et on enregistre la température en fonction du temps. La courbe obtenue présente une brisure à chaque changement de phase et on observe un palier lorsque la variance est nulle.

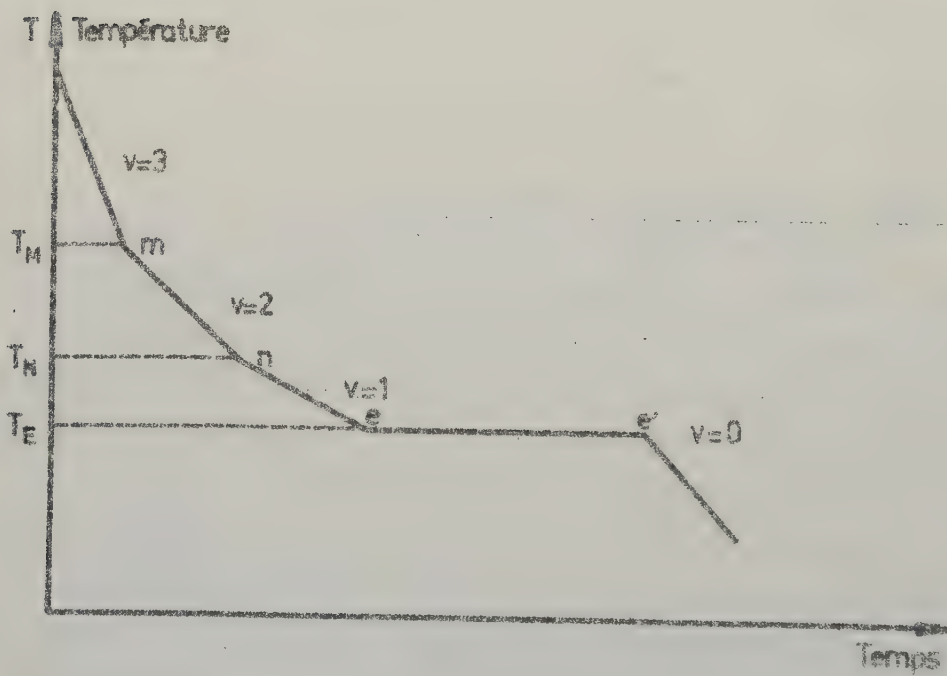
Application à l'étude d'un système ternaire :

Dans un système binaire, l'interprétation des courbes d'analyse thermique est simple. Il n'en est plus de même dans le cas d'un ternaire : considérons, par exemple, le système ABC (figure 7) et imaginons que nous refroidissions un mélange dont la composition est représentée par le point H. La courbe température-temps (figure 8) présente une série de brisures :

Entre T et T_m , le mélange est totalement liquide (la variance est égale à 3) ; entre T_m et T_n , on observe un équilibre entre la solution saturée et le solide A (variance égale à 2). Le point représentatif du mélange se déplace sur la droite AM jusqu'au point N (température T_n) où le système devient monovariant. On se déplace alors sur la courbe NE correspondant à l'équilibre entre A et C.



- Figure 7 -



- Figure 8 -

À la température T_E , le solide B dépose à son tour et on obtient un équilibre invariant ; la température reste constante tant qu'il reste du liquide dans le mélange.

Les courbes d'analyse thermique d'un mélange ternaire sont donc difficiles à interpréter si on ne dispose pas, déjà, d'isothermes suffisamment nombreuses pour que le cheminement du point représentatif du système puisse être suivi sur le diagramme polythermique.

Les renseignements que l'on peut en tirer sont de deux sortes : d'une part, elle permet de définir avec précision la température des invariants ternaires, d'autre part, elle permet de définir leur nature (eutectique, péritectique ou point transitoire) et la position relative des courbes monovariantes du système lorsque deux invariants sont situés très près l'un de l'autre

Dispositif expérimental :

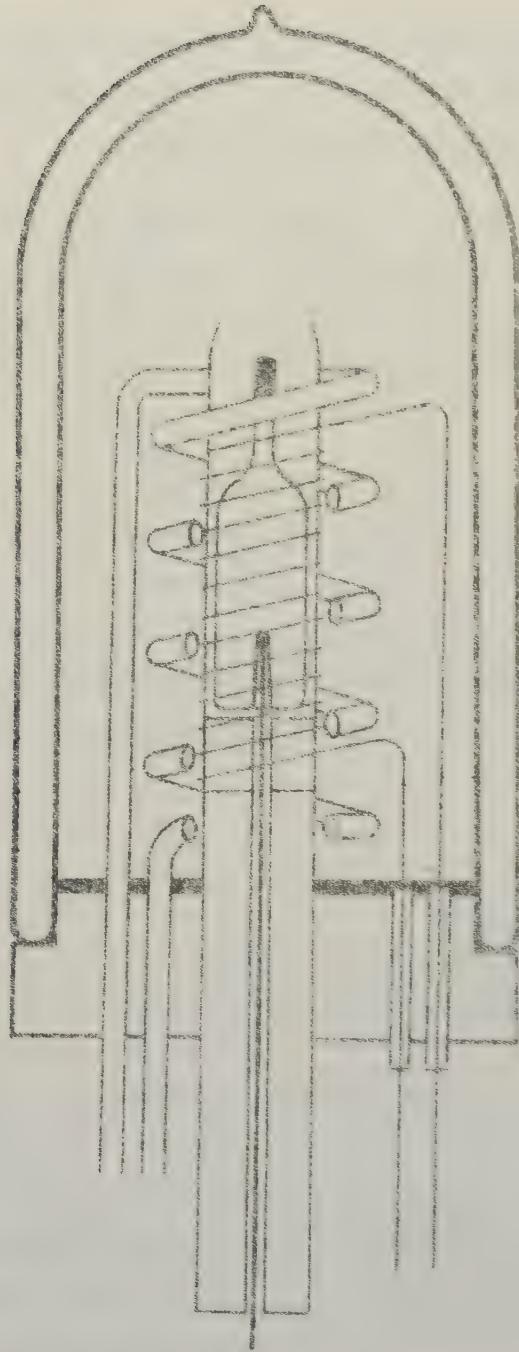
Il comprend trois parties :

- le tube laboratoire contenant le mélange,
- le four,
- le dispositif de mesure des températures.

1°) - le tube laboratoire

Il est en verre pyrex (figure 9) et muni d'un doigt de gant servant de logement au thermocouple. La capacité est de l'ordre de 5 cm^3 .

Dans certains domaines de concentration, le verre ne peut pas convenir en raison de sa fragilité ; il se produit un effet de dilatation du mélange au cours de la cristallisation et le tube éclate. Le tube laboratoire est alors constitué en caoutchouc synthétique "Versilic".



- Figure 9 -

2°) - le four

Le modèle utilisé a déjà été décrit (12). Il est représenté sur la figure 9. Il permet d'effectuer, sans déplacer l'échantillon, les traitements thermiques nécessaires pour obtenir une cristallisation complète du mélange.

3°) - le dispositif de mesure des températures

On utilise un thermocouple Thermocoax Sodern 2 AB.AC 10. Il comprend deux conducteurs, chromel et alumel, enfermés dans une gaine d'acier de 1 mm qui joue, vis à vis du milieu ambiant, un rôle de protection ; les fils et la gaine sont isolés les uns des autres par un isolant réfractaire pulvérulent (magnésie ou alumine). La sensibilité est de $41 \mu V$ par degré C. Les couples sont étalonnés par analyse thermique d'échantillons de référence placés dans les mêmes conditions que les mélanges à étudier. On utilise la fusion du mercure, de la glace et de l'étain. Le point $100^{\circ}C$ est donné par ébullition de l'eau. L'étalonnage est contrôlé périodiquement. La f.e.m. est enregistrée au moyen d'un potentiomètre MECI Speedomax type 60-000. La sensibilité maximale correspond à 1 mV pour toute l'échelle, soit 10 mm par degré. En fait, les mesures de température sont définies à $\pm 0,1^{\circ}C$

CHAPITRE II

PRCDUITS UTILISES ET DC SAGE

A - PRODUITS UTILISES

1°) - Le carbonate de césium

Le carbonate de césium est présenté sous deux formes, une forme anhydre (MERCK) et une forme dite $\text{Cs}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (B.D.H.) appellation non justifiée car cet hydrate n'existe pas et il s'agit uniquement d'un pourcentage pondéral en eau.

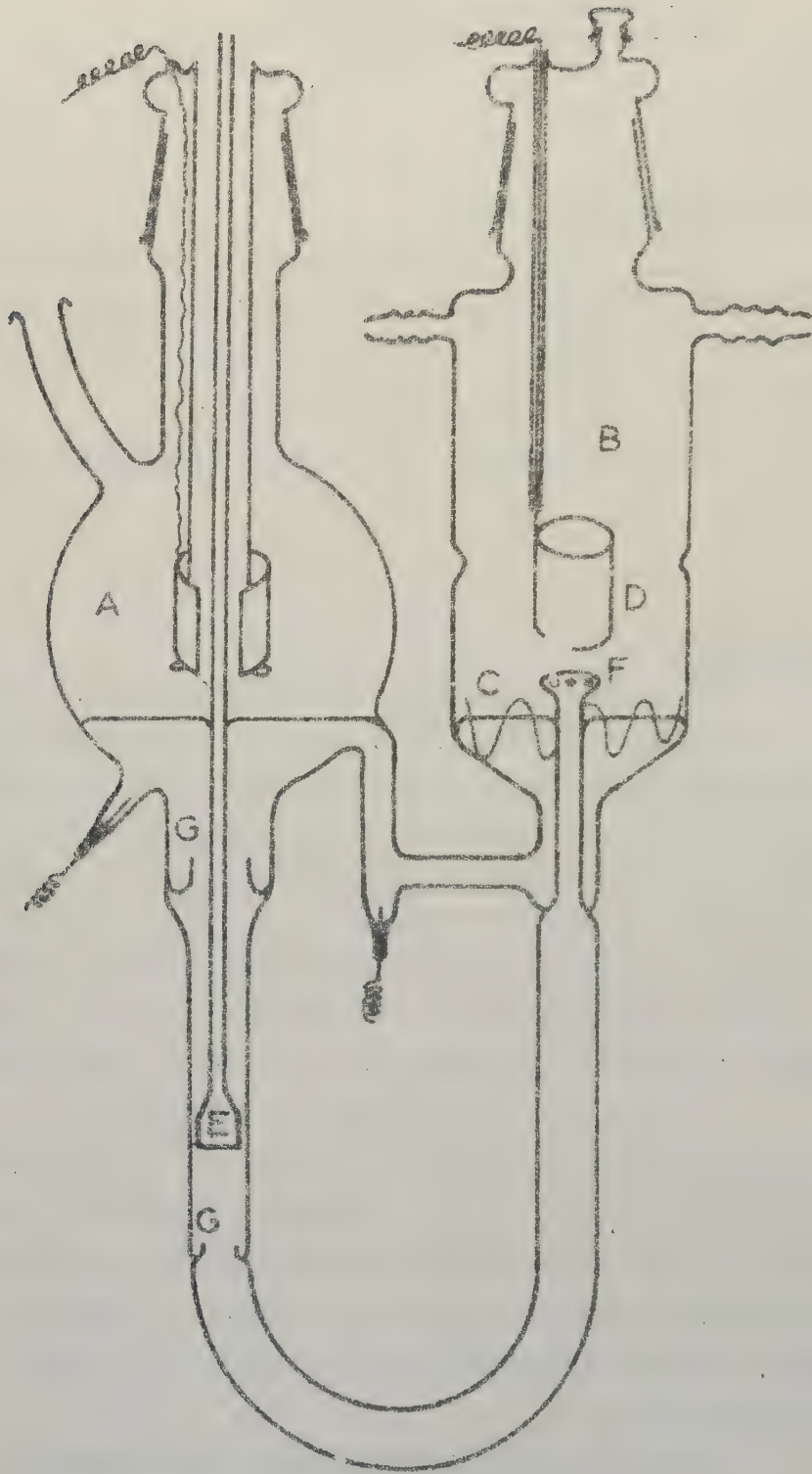
Nous avons utilisé indifféremment les deux produits.

2°) - La césine

La césine a été préparée au laboratoire. L'appareillage utilisé a été déjà décrit (16,3,12). Il est représenté dans la figure 10. Dans un compartiment A, on opère l'électrolyse d'un sel de césium (carbonate ou produit récupéré après les dosages) sur une cathode de mercure. L'amalgame formé est entraîné au moyen d'un piston E dans une autre cellule B où il est décomposé. La vitesse de décomposition de l'amalgame est fonction de la température et de la concentration, elle est généralement lente dans les conditions où nous opérons ; aussi pour l'accélérer constitue-t-on une pile $\text{Cs(Hg)} \mid \text{CsOH} \mid \text{Pt(H}_2\text{)}^+$

Au bout d'un certain temps de fonctionnement, on constate dans le compartiment pile la formation d'oxydes de mercure dûs à une oxydation anodique. Ces composés souillent la solution d'hydroxyde. Ce phénomène est évité lorsque l'intensité du courant traversant la pile est sensiblement inférieure à celle du courant d'électrolyse (de l'ordre de $1/10^\circ$). Cela est obtenu en intercalant une résistance variable dans le circuit pile.

Malgré toutes ces précautions, une oxydation peut se produire en fin d'opération, lorsque la concentration de la césine, dans le compartiment, pile, est grande. On coupe alors le circuit pile



- Figure 10 -

et la coloration brune disparaît au bout de quelques heures par suite de la réduction de ces composés. La solution obtenue dans le compartiment pile est ensuite prélevée sous courant d'azote et deshydratée sous vide.

Le produit obtenu est conservé sous atmosphère d'azote. Un chauffage prolongé jusque vers 500°C dans une capsule d'argent permet d'obtenir un produit anhydre.

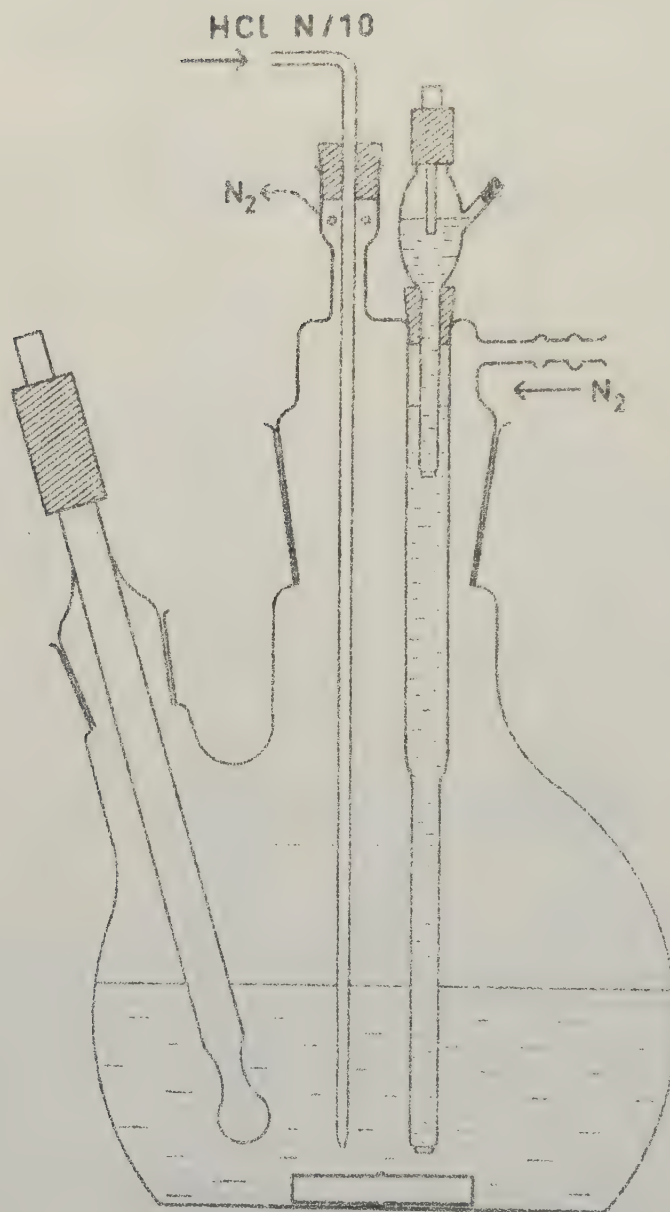
3°) - L'eau

L'eau employée est une eau fraîchement permutée sur une colonne à lits mélangés et dégazée par ébullition. Lorsqu'elle vient d'être préparée, sa résistivité est de 4 mégohms cm^2/cm à 18°C.

B - ANALYSE DES SOLUTIONS

Les solutions prélevées contiennent du carbonate de césium et de la césine. Ce mélange est dosé par une solution d'acide chlorhydrique. Dans les domaines riches en carbonate, on se contente d'utiliser les indicateurs colorés, phénolphtaléine et hélianthine et un acide normal.

Dans les domaines riches en césine et de faible teneur en carbonate, l'absorption du gaz carbonique par la liqueur alcaline peut fausser sensiblement les résultats. On utilise alors une cellule mise au point par TRANQUARD (4) (figure 11). Cette cellule sert en même temps de vase à tarer et permet de travailler en atmosphère contrôlée (azote). On utilise une méthode potentiométrique. La solution est dosée au moyen de deux solutions d'acide chlorhydrique, l'une normale et l'autre diluée au dixième. On ajoute d'abord un volume suffisant,

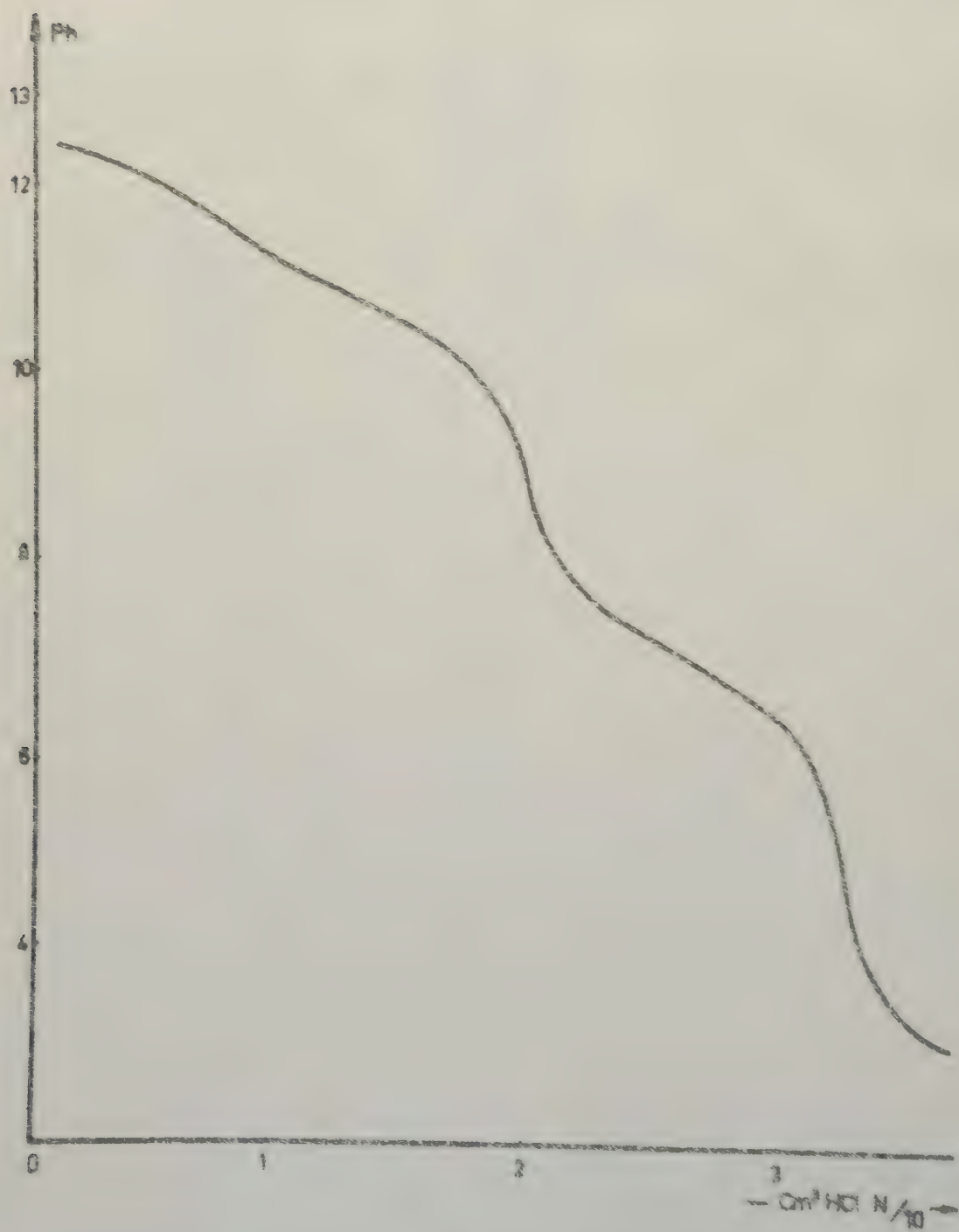


- Figure 11 -

mesuré exactement, de solution acide normale pour amener le pH aux environs de 12. On met alors en fonctionnement une microburette à moteur synchrone contenant l'acide dilué et la variation du pH en fonction du volume du réactif est enregistrée (figure 12).

La position des points d'inflexion permet de calculer la teneur en carbonate de césium et en hydroxyde de césium. La première inflexion, peu marquée, est utilisée comme contrôle.

Cette méthode, mise au point pour l'étude du système ternaire NaOH , Na_2CO_3 , H_2O (17), assure une précision dans les dosages de 0,1 %.



- Figure 12 -

CHAPITRE III

LE SYSTEME TERNAIRE $\text{H}_2\text{O}-\text{CsOH}-\text{Cs}_2\text{CO}_3$

Les résultats obtenus dans l'étude du système ternaire eau-césine-carbonate de césium sont portés sur un diagramme.

Le système de référence est un triangle rectangle isocèle. Chaque sommet correspond à un constituant pur. En abscisses sont portés les pourcentages pondéraux de Cs_2CO_3 et en ordonnées ceux de CsOH . Le sommet de l'angle droit est relatif à l'eau pure.

Les côtés correspondent aux systèmes binaires : $\text{H}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{CO}_3$; $\text{H}_2\text{O}-\text{CsOH}$ et $\text{CsOH}-\text{Cs}_2\text{CO}_3$.

A - SYSTEMES BINAIRES

1°) - Système eau- Cs_2CO_3

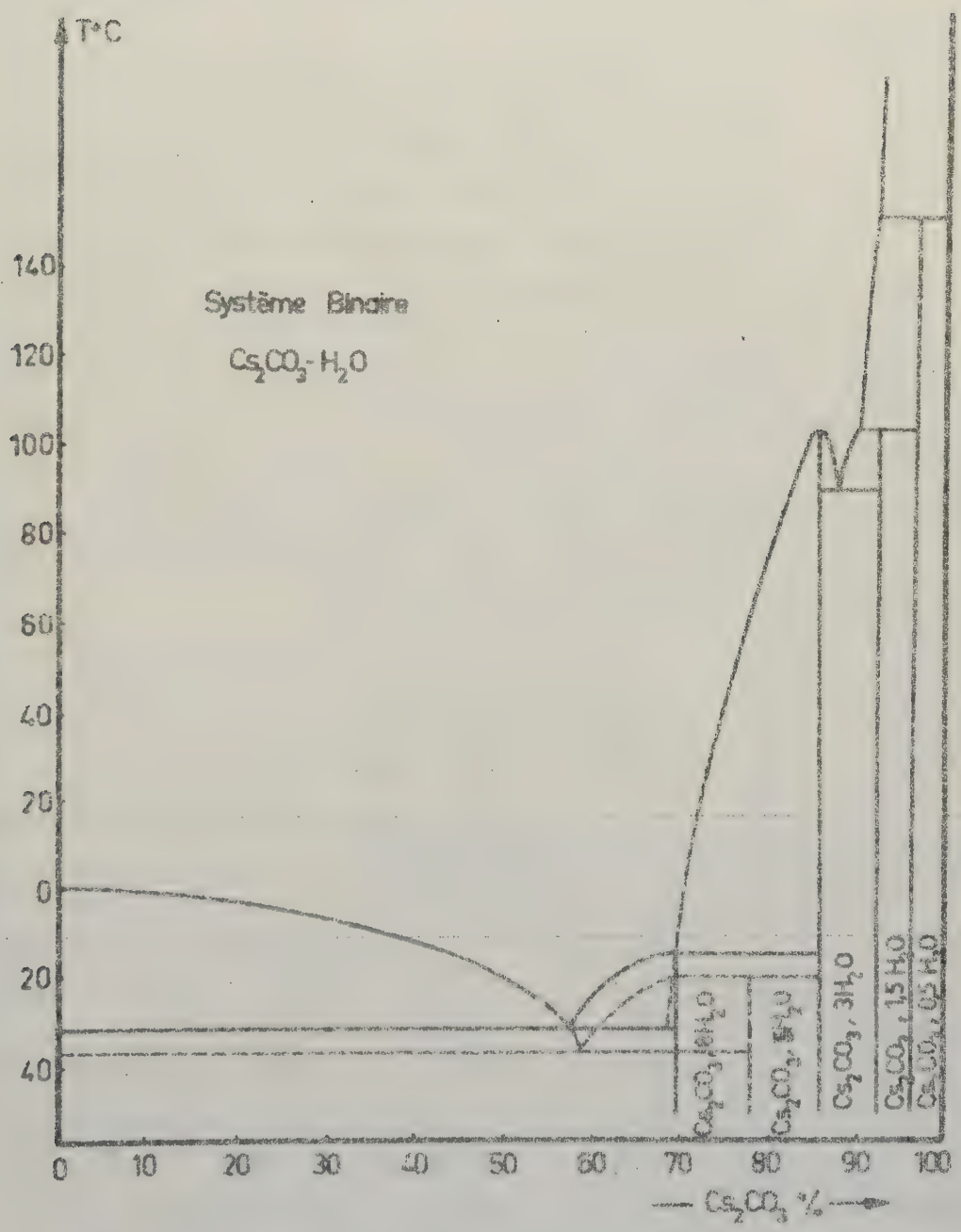
Ce système a été étudié par ROLLET et CARBONNEL (2) qui ont mis en évidence cinq hydrates Cs_2CO_3 cristallisant respectivement avec 8 ; 5 ; 3 ; 1,5 et 0,5 moles d'eau pour une mole de sel. Le trihydrate fond sans décomposition ; l'octahydrate est en limite de congruence et les hydrates fractionnaires $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ donnent des fusions non congruentes. Le carbonate de césium $5 \text{ H}_2\text{O}$ n'a qu'une existence métastable.

Le tableau suivant (I) rassemble les coordonnées des principaux points du diagramme d'équilibre du système représenté dans la figure 13.

TABLEAU I

Le système binaire $\text{Cs}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Nature de l'invariant	Température °C	Composition pondérale % Cs_2CO_3	Phases Solides
Eutexie	- 32,0	57,9	Glace - $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{ H}_2\text{O}$
Eutexie métastable	- 38,0	59,2	Glace - $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 5 \text{ H}_2\text{O}$
Péritexie	- 15,6	69,0	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{ H}_2\text{O}$ - $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{ H}_2\text{O}$
Péritexie métastable	- 18,0	68,6	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 5 \text{ H}_2\text{O}$ - $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{ H}_2\text{O}$
Fusion congruente	104	85,8	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{ H}_2\text{O}$
Eutexie	89,0	87,8	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{ H}_2\text{O}$ - $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 1,5 \text{ H}_2\text{O}$
Péritexie	103	90,0	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ - $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$
Péritexie	151	91,1	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ - Cs_2CO_3



- Figure 13 -

2°) - Système eau-CsOH

Il a été étudié par ROLLET et ses élèves (18,1).

Cinq hydrates se manifestent :

CsOH , $3 \text{H}_2\text{O}$ à fusion congruente

CsOH , $2 \text{H}_2\text{O}$ donnant une péritexie

2CsOH , $3 \text{H}_2\text{O}$ également à fusion non congruente

CsOH , $1 \text{H}_2\text{O}$ qui fond à 226°C .

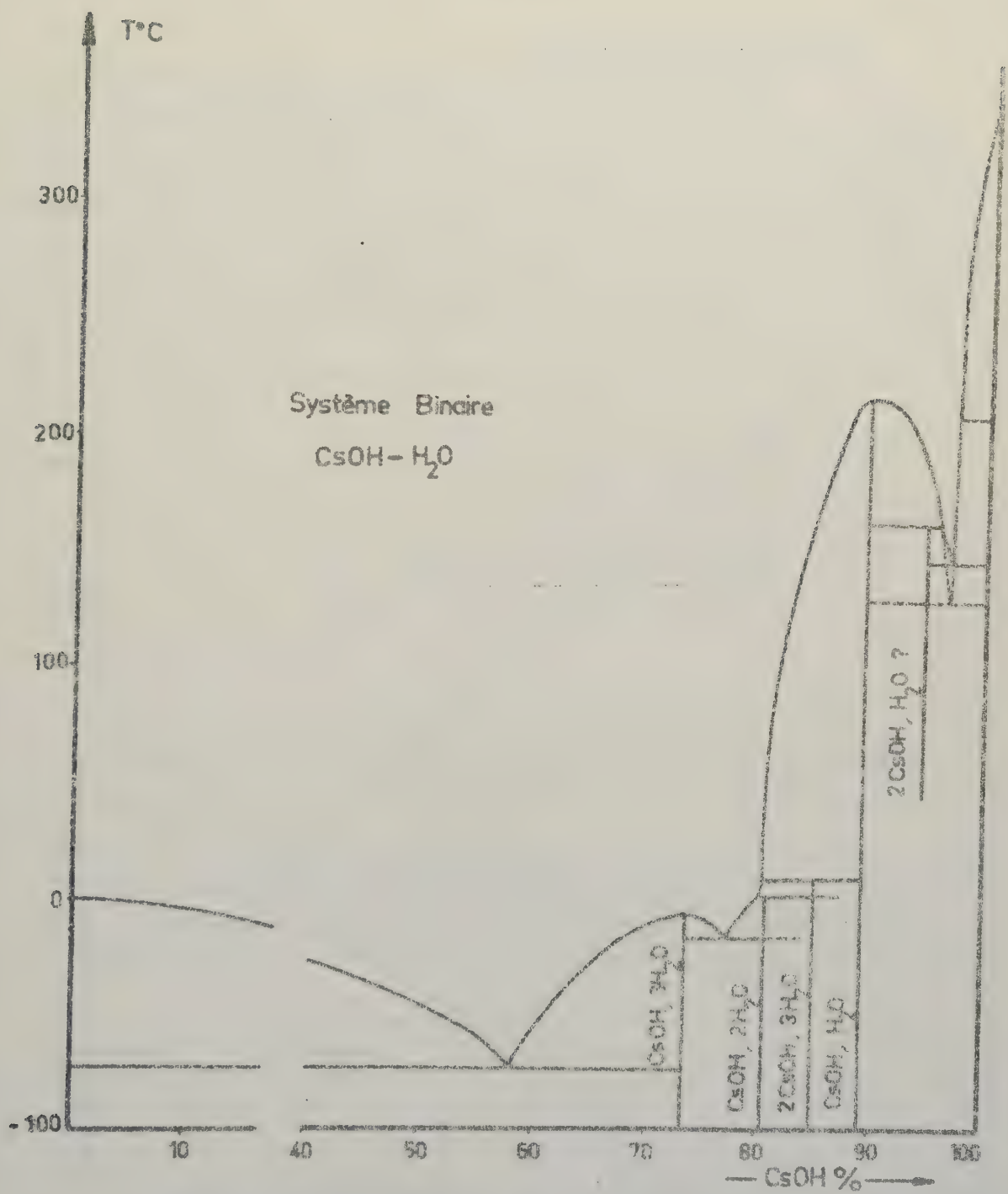
Enfin, un hydrate fractionnaire qui se manifeste par un palier péritectique peu important à 167°C et qui est probablement 2CsOH , H_2O . Cette espèce n'est pas déterminée avec certitude. L'hydrate $1,5 \text{H}_2\text{O}$ n'a pu être identifié que grâce à la méthode de l'impureté radioactive et l'accident relevé sur les courbes d'analyse thermique avait été d'abord imputé comme lié à la formation d'une variété allotropique de l'hydroxyde de césium cristallisant avec 2 moles d'eau.

Dans le tableau II sont rassemblés les points caractéristiques du diagramme représenté sur la figure 14.

TABLEAU II

Le système binaire $\text{CsOH-H}_2\text{O}$

Nature de l'invariant	Température $^\circ\text{C}$	Composition pondérale % CsOH	Phases Solides
Eutexie	- 73,5	57,6	Glace - CsOH , $3 \text{H}_2\text{O}$
Fusion congruente	- 5,5	73,5	CsOH , $3 \text{H}_2\text{O}$
Eutexie	- 15,5	77,0	CsOH , $3 \text{H}_2\text{O}$ - CsOH , $2 \text{H}_2\text{O}$
Péritexie	2,5	79,9	CsOH , $2 \text{H}_2\text{O}$ - 2CsOH , $3 \text{H}_2\text{O}$
Péritexie	10,0	80,4	2CsOH , $3 \text{H}_2\text{O}$ - CsOH , H_2O
Fusion congruente	226	89,3	CsOH , H_2O
Péritexie	167	95,2	CsOH , H_2O - 2CsOH , H_2O
Eutexie	150	96,2	2CsOH , H_2O - CsOH
Eutexie métastable	133	96,0	CsOH , H_2O - $\text{CsOH } \alpha$
Transition	215	100	$\text{CsOH } \alpha$ - $\text{CsOH } \beta$
Fusion	346	100	$\text{CsOH } \beta$



- Figure 14 -

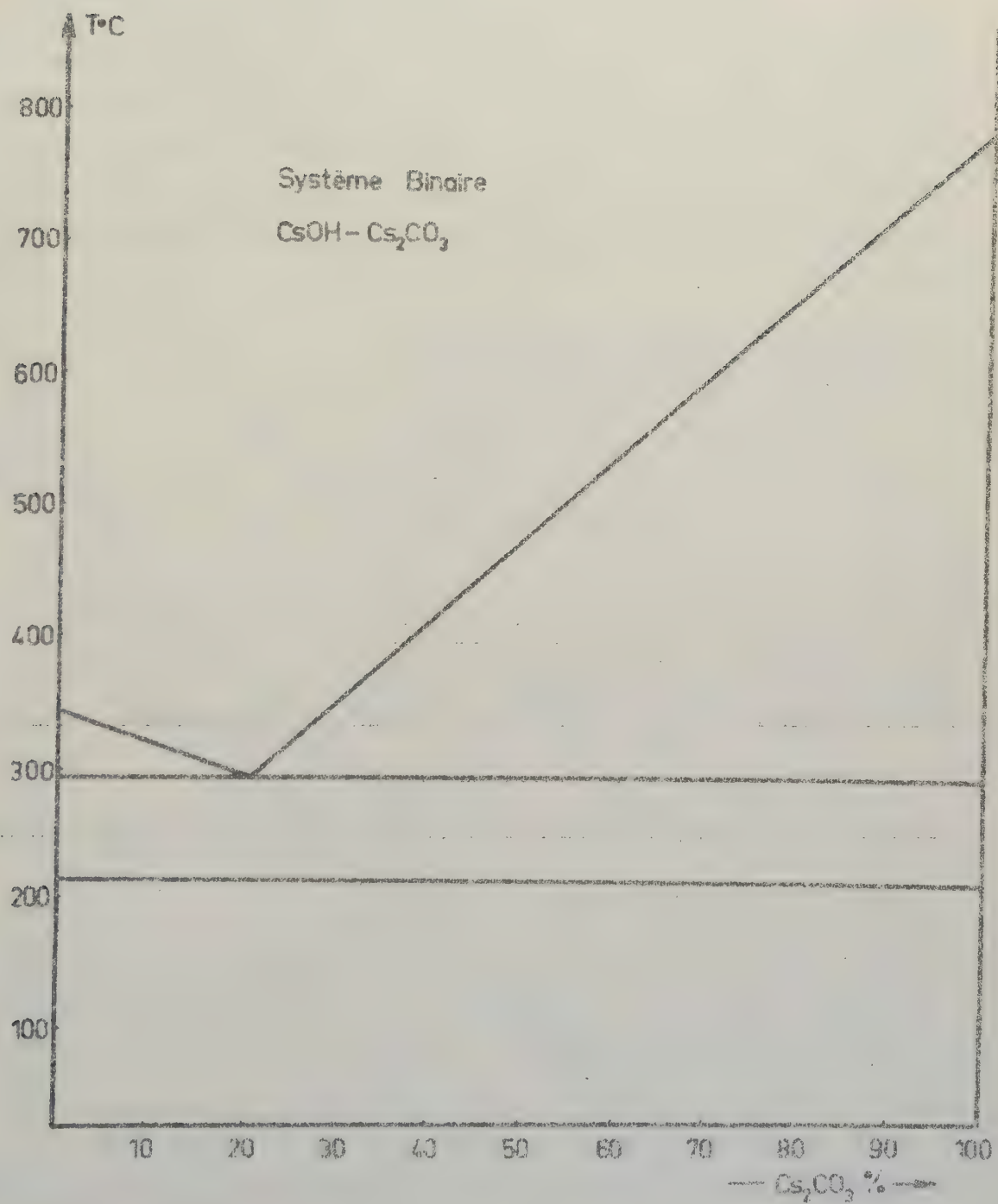
3°) - Système Cs_2CO_3 - CsOH .

Etabli par CCHEN-ADAD et RUBY (3) (figure 15), il montre que l'hydroxyde de césium fond à 346°C et subit une transformation à 215°C alors que le carbonite fond à 794°C . On a aussi constaté une eutexie à 292°C pour 20 % de carbonate ; aucune combinaison ne se manifeste entre les deux sels.

B - SYSTEME TERNAIRE

Neuf isothermes ont été établies par mesure de solubilité entre -50°C et $+50^\circ\text{C}$. Elles ont permis de définir le domaine d'existence des différentes espèces chimiques.

Le tracé des courbes monovariantes du diagramme polythermique a été précisé ensuite par analyse thermique.



- Figure 15 -

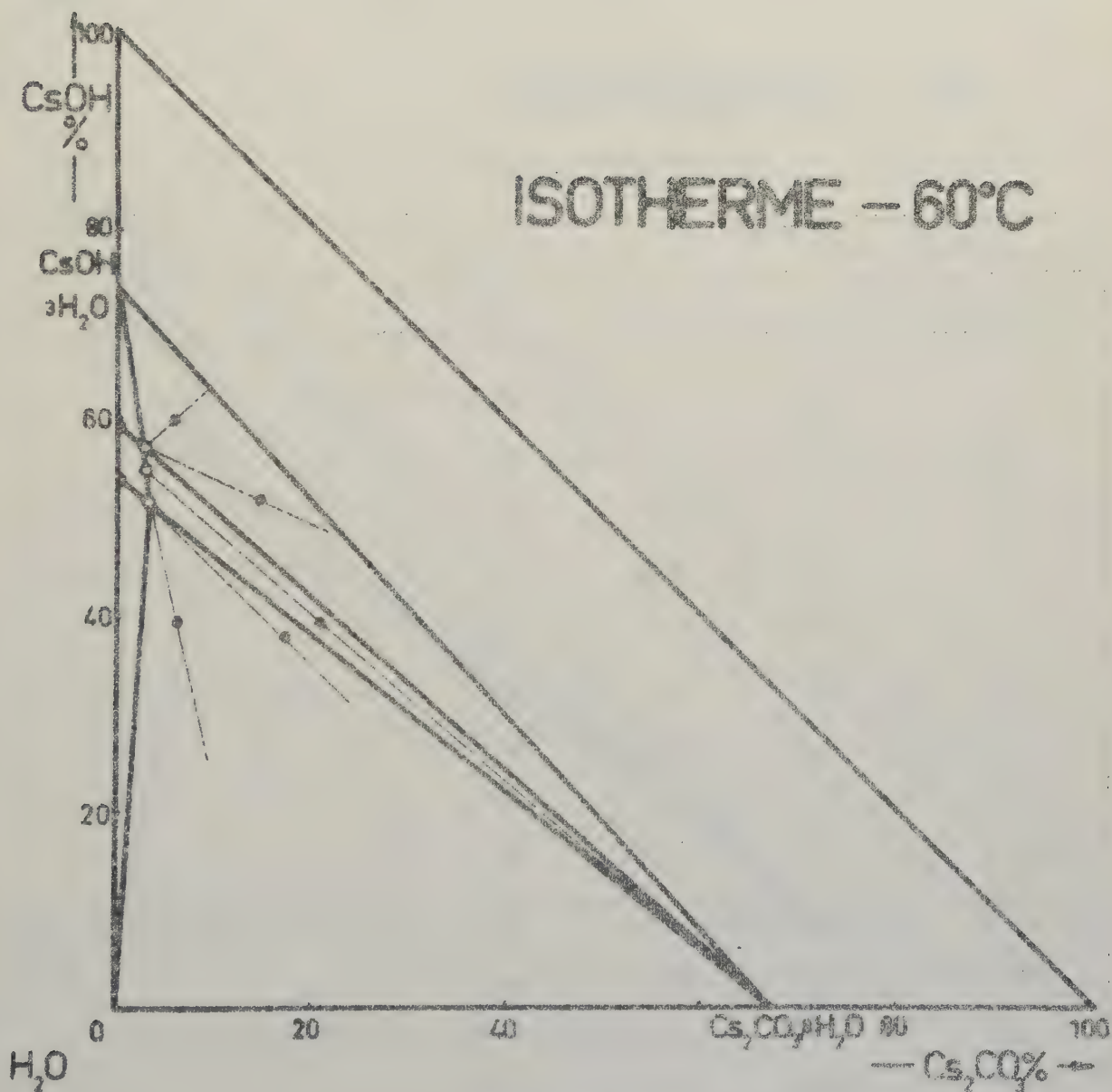
Isotherme - 60°C

L'isotherme - 60°C, représentée figure 16, présente trois branches relatives au trihydrate de l'hydroxyde de césium, à l'octahydrate du carbonate de césium et à la glace. Elles sont séparées par deux invariants isothermes correspondant aux solutions en équilibre respectivement avec les phases solides : $\text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$ (2,7 % Cs_2CO_3 ; 57,4 % CsOH) pour l'une et $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$ et la glace (3,2 % Cs_2CO_3 , 51,6 % CsOH) pour l'autre.

TABLEAU III

Isotherme - 60°C

Ensemble ou reste [*]		Solution		Phases Solides
Cs_2CO_3 %	CsOH %	Cs_2CO_3 %	CsOH %	
0	50,1	0	53,8	glace
6,0	49,0	3,2	51,6	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$ - glace
4,0	49,0	3,2	51,6	"
11,9 [*]	47,2 [*]	2,6	55,0	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$
10,0	54,2	2,7	57,4	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$ - $\text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$
6,5	60,6	2,7	57,4	"
0	61,0	0	59,4	$\text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$



- Figure 16 -

Isotherme - 50°C

Les phases solides qui précipitent sont les mêmes que précédemment, $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$; $\text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$ et glace. On a deux invariants isothermes entre les phases $\text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$ (8,4 % Cs_2CO_3 ; 54,2 % CsOH) ; $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$ et la glace (9,3 % Cs_2CO_3 ; 44,0 % CsOH). Le domaine du liquide a augmenté (figure 17). Les résultats sont groupés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Isotherme - 50°C

Ensemble ou reste*		Solution		Phases Solides
Cs_2CO_3 %	CsOH %	Cs_2CO_3 %	CsOH %	
0	42,3	0	51,0	Glace
3,8	44,1	4,0	48,4	"
8,2	42,1	8,9	44,3	"
12,2	40,6	9,3	44,0	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$ - Glace
10,1	40,2	9,3	44,0	"
13,7*	41,0*	8,2	45,9	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$
28,0*	31,9*	8,0	47,1	"
42,6	21,2	7,2	49,2	"
10,5	50,0	7,6	52,4	"
14,6	53,0	8,4	54,2	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{H}_2\text{O} - \text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$
14,2	54,0	8,4	54,2	"
3,0	62,4	4,2	57,6	$\text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$
0	66,0	0	61,0	"

Isotherme - 40°C

Cette isotherme, située un peu au-dessous de l'eutectique glace-carbonate $8 \text{ H}_2\text{O}$ (- 32°C) met en évidence 4 phases solides : la glace, la phase hydroxyde de césium trihydraté et deux hydrates du carbonate de césium (le $8 \text{ H}_2\text{O}$ et le $3 \text{ H}_2\text{O}$).

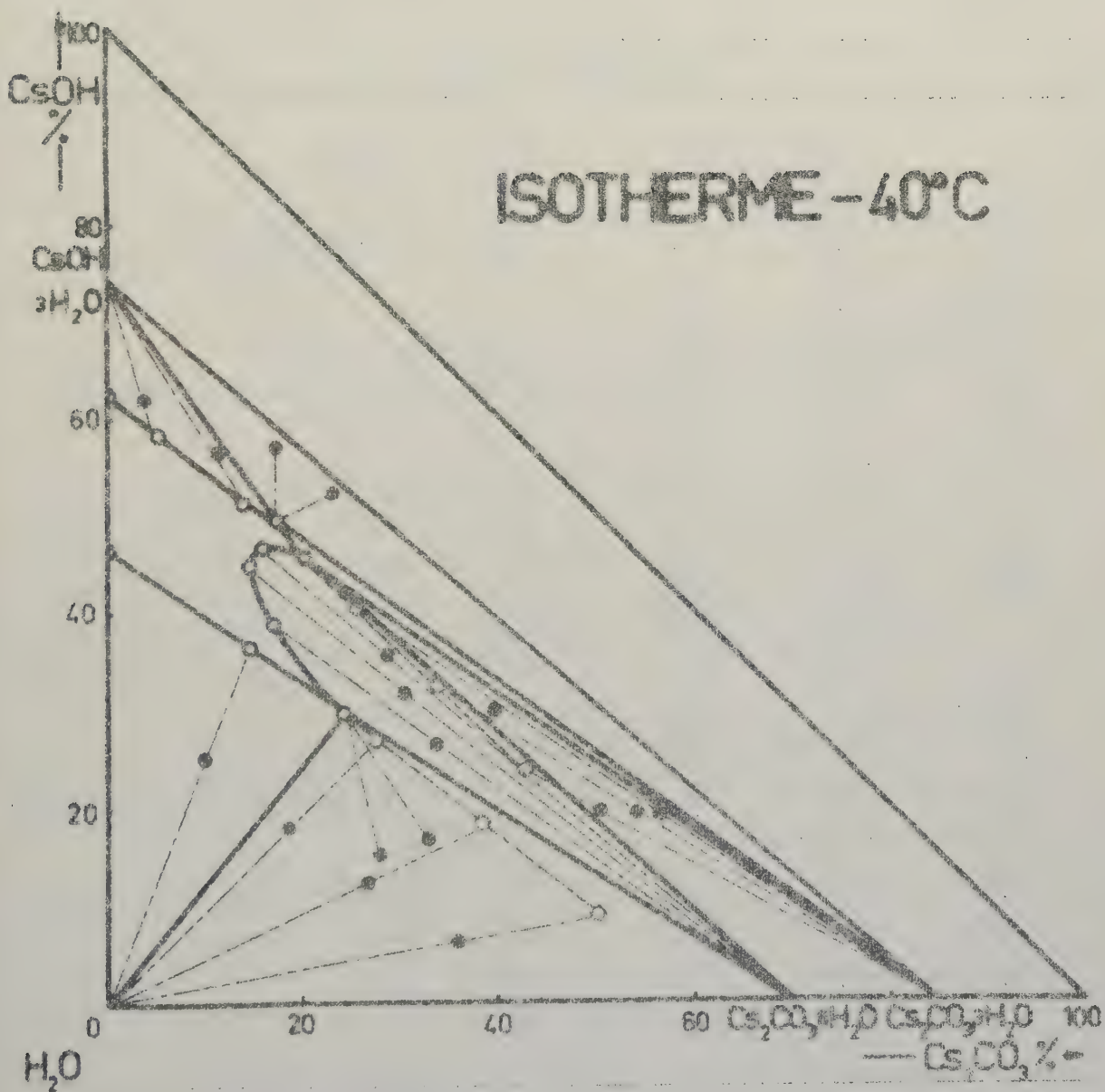
Le domaine d'existence du carbonate de césium $3 \text{ H}_2\text{O}$ sous forme stable est extrêmement réduit mais il a pu, cependant, être déterminé sans ambiguïté car il a un long prolongement métastable.

La branche de glace a, elle aussi, un prolongement métastable important.

On observe également une branche délimitant les domaines de solubilité du carbonate de césium $8 \text{ H}_2\text{O}$ et une relative à l'hydroxyde de césium $3 \text{ H}_2\text{O}$.

Ces quatre branches se coupent en trois points invariants isothermes. L'un correspond à la cristallisation simultanée de Cs_2CO_3 , $8 \text{ H}_2\text{O}$ et de la glace et titre 23,6 % de Cs_2CO_3 et 29,8 % de CsOH . L'invariant relatif à Cs_2CO_3 , $8 \text{ H}_2\text{O}$ et Cs_2CO_3 , $3 \text{ H}_2\text{O}$ titre 20,6 % de Cs_2CO_3 et 45,9 % de CsOH . Celui relatif à Cs_2CO_3 , $3 \text{ H}_2\text{O}$ et CsOH , $3 \text{ H}_2\text{O}$ titre 17,2 % de Cs_2CO_3 et 50,1 % de CsOH .

L'ensemble des points est présenté dans la figure 18 et leurs compositions sont rassemblées dans le tableau V.



- Figure 18 -

TABLEAU V

Isotherme - 40°C

Ensemble ou reste [*]		Solution		Phases Solides
Cs ₂ CO ₃ %	CsOH %	Cs ₂ CO ₃ %	CsOH %	
0	40,1	0	46,6	Glace
10	25,4	14,6	35,6	"
19,9	20,1	27,0	27,1	Glace métastable
27,8	13,2	38,4	18,1	"
29,5	12,4	40,0	16,6	"
43,6	6,3	50,0	9,0	"
39,8	18,4	23,6	29,8	Cs ₂ CO ₃ , 8 H ₂ O - Glace
36,2	17,4	23,6	29,8	" "
28,1	32,0	16,8	39,2	Cs ₂ CO ₃ , 8 H ₂ O
35,2	26,9	14,5	45,2	"
20,2	44,3	16,8	47,0	"
28,1	39,1	20,6	45,9	Cs ₂ CO ₃ , 8H ₂ O - Cs ₂ CO ₃ , 3H ₂ O
61,0 *	13,8 *	43,4	22,8	Cs ₂ CO ₃ , 3H ₂ O métastable
44,0 *	26,1 *	53,0	32,6	" "
39,9	30,8	25,3	40,6	" "
24,6 *	46,2 *	17,2	50,1	Cs ₂ CO ₃ , 3H ₂ O - CsOH, 3H ₂ O
15,6 *	56,6 *	17,2	50,1	" "
8,9	62,2	16,6	50,4	CsOH, 3 H ₂ O
7,0	62,6	14,0	51,2	"
3,3	64,0	5,2	58,9	"
0	66,1	0	62,6	"

Isotherme - 20°C

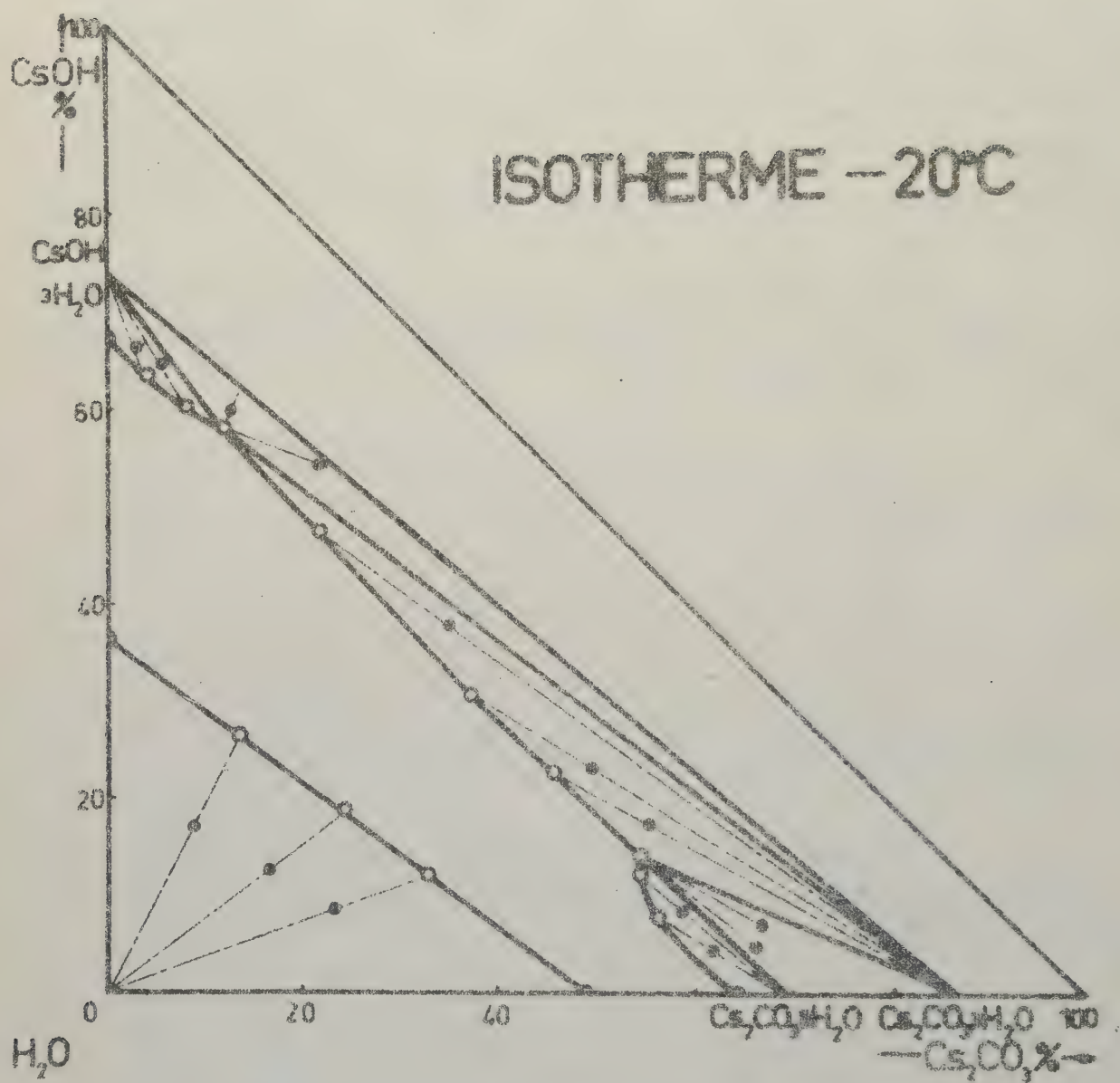
Cette isotherme dont la température est choisie entre la température d'eutexie glace- $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{ H}_2\text{O}$ (- 32°C) et la température de la péritexie $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{ H}_2\text{O}$ - $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{ H}_2\text{O}$ (- 15,6°C) comprend deux domaines distincts : l'un relatif à la branche de glace, l'autre comprend trois branches concernant l'hydroxyde de césium $3 \text{ H}_2\text{O}$, le carbonate de césium $3 \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{ H}_2\text{O}$.

On remarque que la branche du carbonate de césium trihydraté a considérablement augmenté. Elle a un prolongement métastable jusqu'au binaire eau-carbonate de césium.

Les points représentatifs de cette branche n'ont pas été présentés sur le diagramme pour plus de clarté.

Ces trois branches se coupent en deux points, L'un correspond à une solution saturée à la fois en $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{ H}_2\text{O}$ qui a pour composition : 54,6 % de Cs_2CO_3 et 14,2 % de CsOH ; l'autre correspond à une solution saturée en $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{CsOH}, 3 \text{ H}_2\text{O}$ et titre 11,6 % de Cs_2CO_3 et 58,6 % de CsOH .

L'ensemble des points est présenté dans la figure 19 et leurs compositions sont rassemblées dans le tableau VI.



- Figure 19 -

TABLEAU VI

Isotherme - 20°C

Ensemble ou reste*		Solution		Phases Solides
Cs ₂ CO ₃ %	CsOH %	Cs ₂ CO ₃ %	CsOH %	
7,2	0	49,0	0	Glace
25,0	9,2	32,8	12,3	"
14,9	19,0	24,7	18,6	"
12,0	22,0	13,6	26,7	"
0	31,7	0	36,4	"
66,4	0	63,8	0	Cs ₂ CO ₃ , 8 H ₂ O
63,2	2,5	60,2	4,0	"
61,0	5,0	56,4	8,0	"
58,6	9,6	54,7	12,4	"
64,1	9,0	54,6	14,2	Cs ₂ CO ₃ , 3H ₂ O-Cs ₂ CO ₃ , 8H ₂ O
76,2	0	69,0	0	Cs ₂ CO ₃ , 3 H ₂ O métastable
72,0	1,1	67,8	1,3	" "
66,6	5,2	62,0	7,0	" "
60,3	11	56,1	12,8	" "
66,5	9,0	53,0	15,8	Cs ₂ CO ₃ , 3 H ₂ O
48	21,3	45,8	22,6	"
55,0	19,2	40,7	27,5	"
44,5	26,7	37,5	30,6	"
49,9	27,0	21,7	47,4	"
26,4*	57,0*	11,6	58,6	Cs ₂ CO ₃ , 3H ₂ O-CsOH, 3H ₂ O
11,8	59,8	11,6	58,5	" "
7,8	62,9	11,5	58,4	CsOH, 3 H ₂ O
6,4	64,1	8,1	60,8	"
3,2	66,8	4,3	64,2	"
0	69,2	0	67,6	"

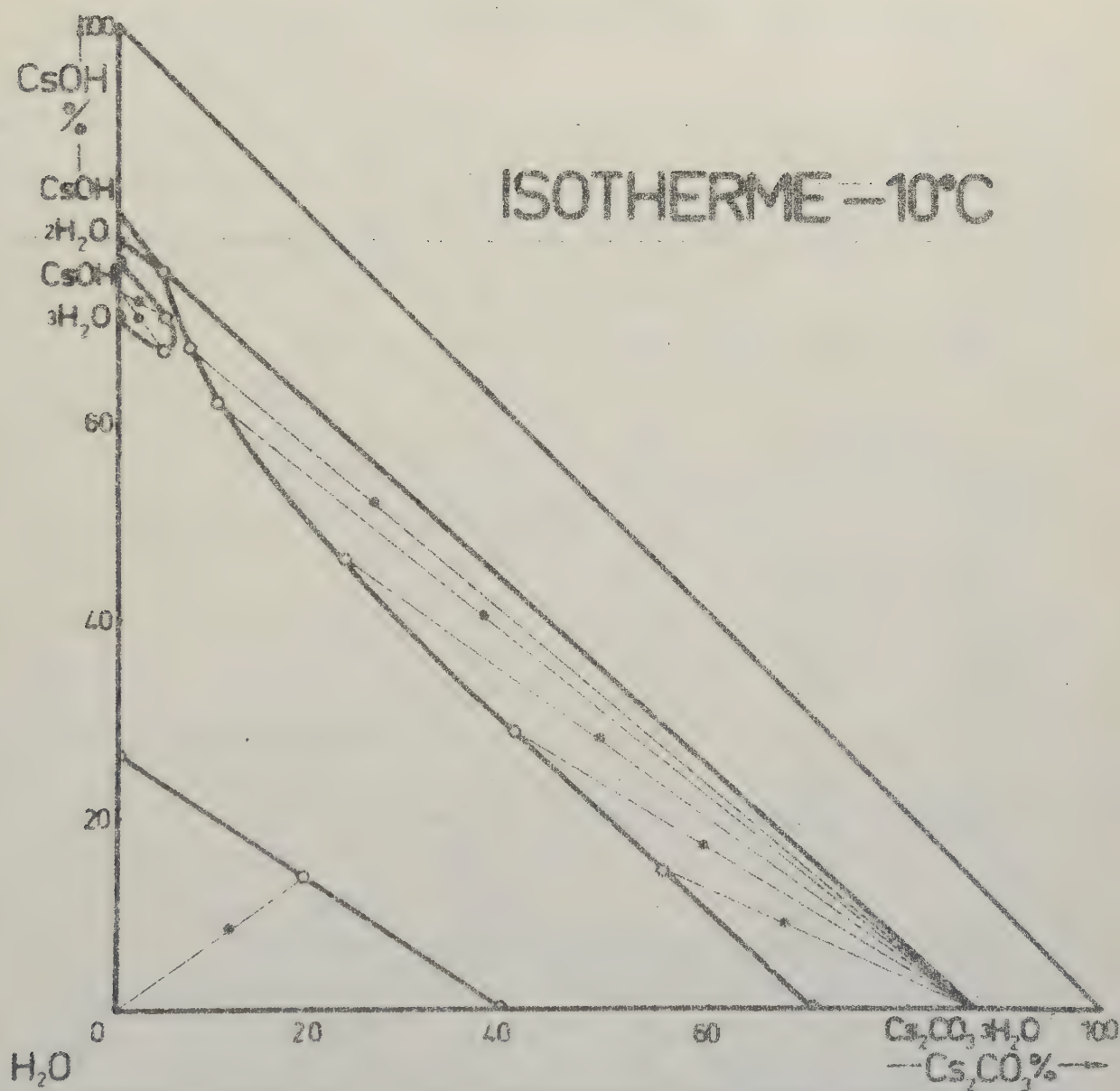
Isotherme - 10°C

Au-dessus de - 15,6°C (péritexie $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ - $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$), la phase de carbonate de césium $8 \text{H}_2\text{O}$ cesse d'exister et la figure se simplifie.

On observe une longue branche de carbonate de césium trihydraté, suivie d'une branche relative à $\text{CsOH}, 2 \text{H}_2\text{O}$. Entre les deux courbes, un point invariant correspond à la précipitation simultanée de $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ et de $\text{CsOH}, 2 \text{H}_2\text{O}$ et titre 5,3 % en Cs_2CO_3 et 74,4 % en CsOH .

On a, par ailleurs, une branche de glace et un ilôt délimite la solubilité de $\text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$.

L'ensemble des points est présenté dans la figure 20 et leurs compositions sont rassemblées dans le tableau VII.



-Figure 20-

TABLEAU VII

Isotherme - 10°C

Ensemble ou reste		Solution		Phases Solides
Cs_2CO_3 %	CsOH %	Cs_2CO_3 %	CsOH %	
29,2	0	39,0	0	Glace
16,2	12,0	18,7	13,6	"
0	17,4	0	26,3	"
72	0	70,0	0	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$
58,9	13,1	55,0	14,2	" "
50,1	22,4	40,3	28,4	" "
36,6	37,0	23,6	46,1	" "
16,5	57,3	9,9	62,6	" "
30,2	48,1	7,4	67,2	" "
15,3	63,5	5,4	73,2	" "
10,0	70,0	5,3	74,4	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3\text{H}_2\text{O} - \text{CsOH}, 2\text{H}_2\text{O}$
4,0	76,1	5,1	74,6	CsOH, 2 H_2O
3,1	76,4	4,0	75,1	"
0	78,9	0	78,1	"
0	73,1	0	70,3	CsOH, 3 H_2O
3,3	70,8	5,2	67,2	"
4,0	71,6	5,0	71,2	"
0	75,4	0	76,2	"

Isotherme - 2°C

Cette isotherme nous a permis de déterminer avec précision la courbe monovariante séparant les nappes de $\text{CsOH}, 2 \text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$.

L'aspect général de cette isotherme est identique à celui de la précédente, sauf que la branche de glace est extrêmement réduite. La température de fusion de $\text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$ étant de $-5,5^\circ\text{C}$, il n'y a plus d'ilôt délimitant le domaine de $\text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$.

La solution invariante observée titre 8,0 % en Cs_2CO_3 et 72,0 % en CsOH .

L'ensemble des points est représenté sur la figure 21. Les résultats sont groupés dans le tableau VIII.

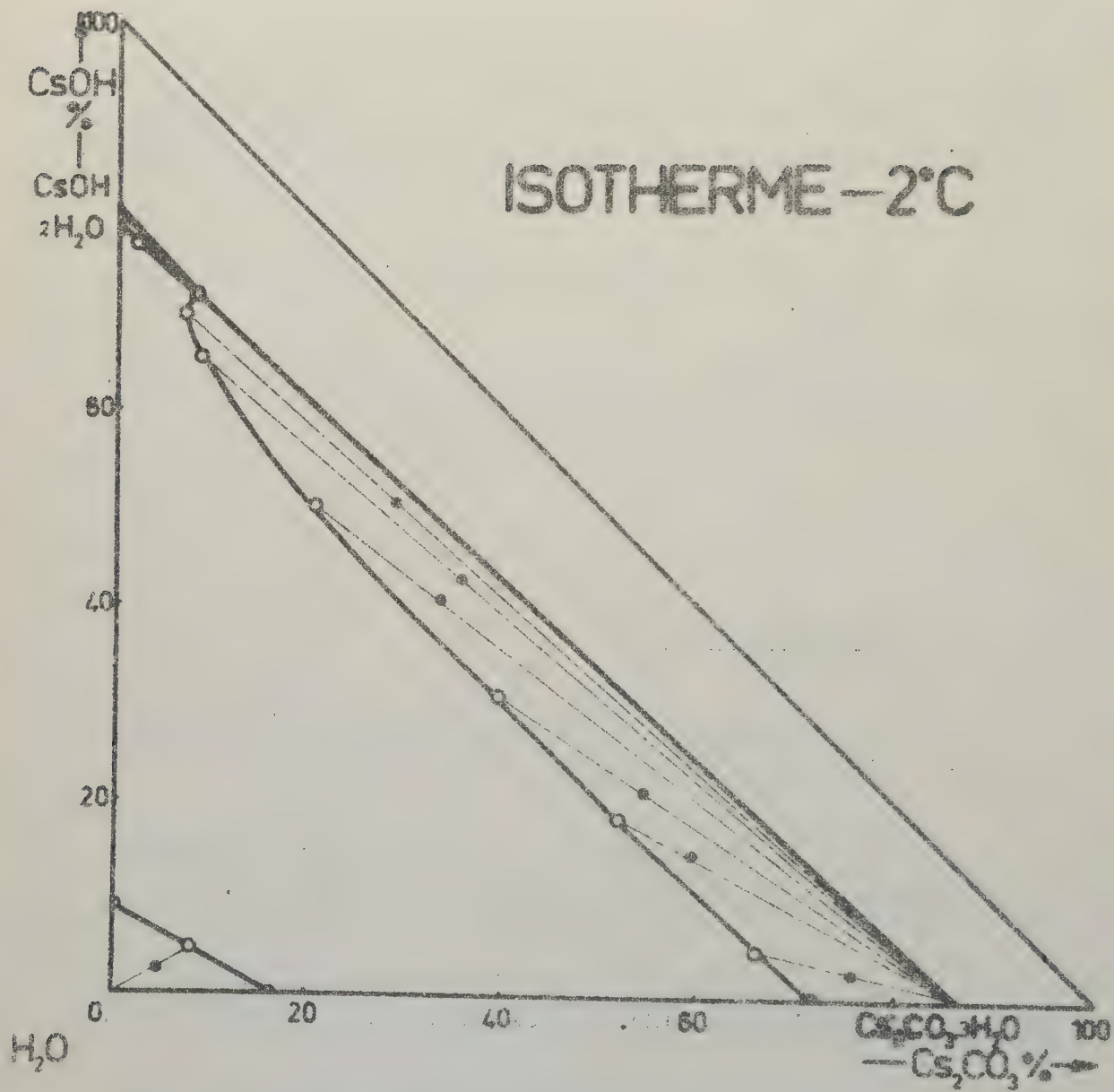
Isotherme + 4°C

Cette isotherme a le même aspect que la précédente, sauf qu'il n'y a plus de branche de glace.

La solution saturée à la fois en $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ et en $\text{CsOH}, 1,5 \text{H}_2\text{O}$, titre 8,0 % en Cs_2CO_3 et 72,0 % en CsOH .

Un nouvel hydrate se manifeste, l'hydrate $1,5 \text{H}_2\text{O}$ déjà signalé par FERLIN (12). Son existence se trouve confirmée.

L'ensemble des points est présenté sur la figure 22. Les résultats sont groupés dans le tableau IX.

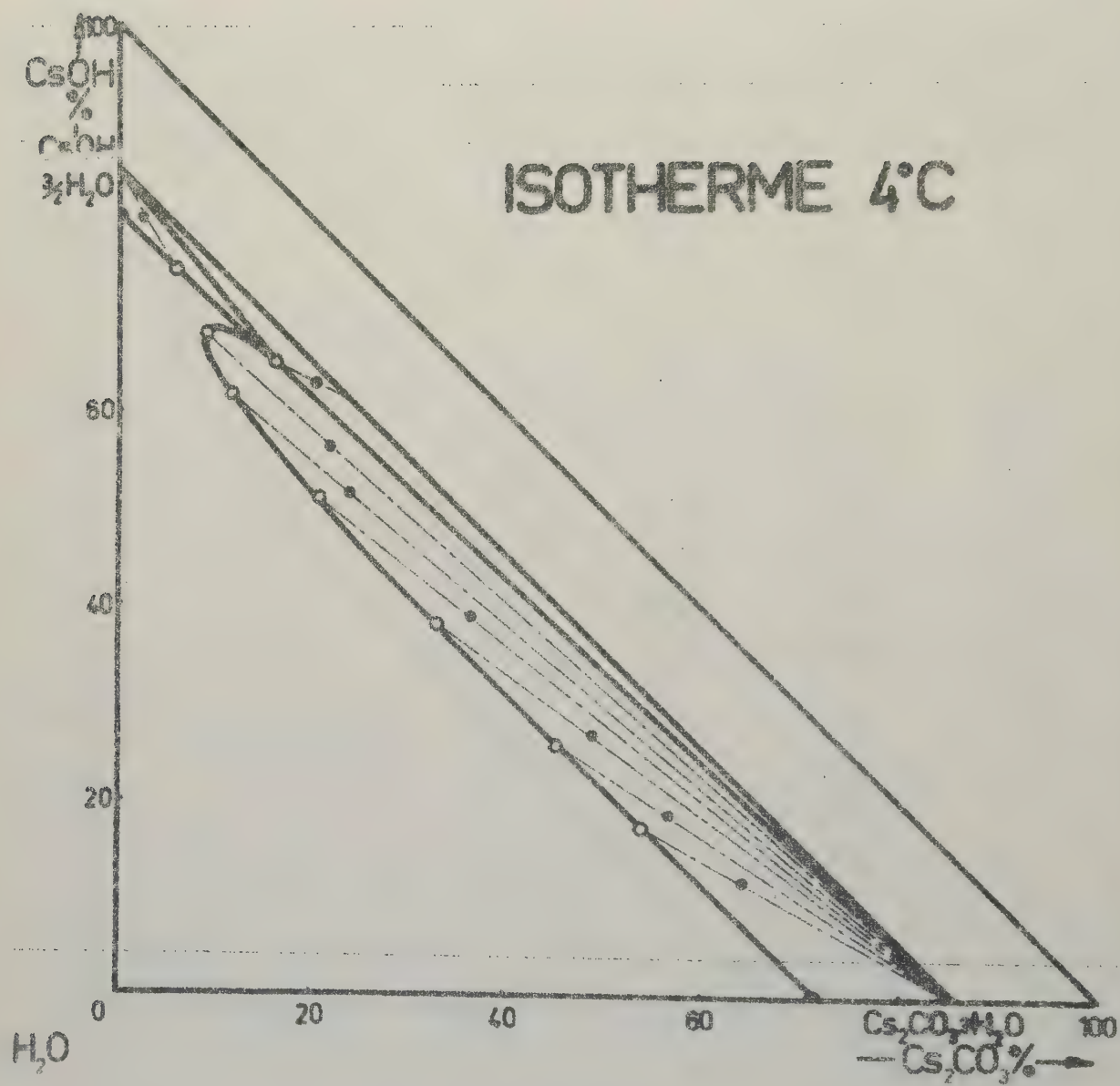


-Figure 21-

TABLEAU VIII

Isotherme - 2°C

Ensemble ou reste		Solution		Phases Solides
Cs ₂ CO ₃ %	CsOH %	Cs ₂ CO ₃ %	CsOH %	
15,0	0	16,8	0	Glace
6,8	3,6	7,9	4,9	"
0	8,2	0	9,4	"
73,0	0	70,8	0	Cs ₂ CO ₃ , 3 H ₂ O
75,6	2,5	66,0	4,8	"
67,8	7,5	60,0	10,2	"
59,3	14,6	52,1	18,0	"
54,7	20,7	39,9	30,4	"
35,0	36,0	30,7	39,2	"
33,5	40,9	20,8	50,0	"
42,3	36,0	8,4	65,6	"
24,0	54,8	7,0	70,2	"
12,5	68,0	8,0	72,0	Cs ₂ CO ₃ , 3H ₂ O-CsOH, 2H ₂ O
5,0	75,1	5,8	74,0	CsOH, 2 H ₂ O
4,1	76,0	4,9	75,0	"
1,4	78,1	1,6	77,2	"
0	79,1	0	78,8	"



-Figure 22-

TABLEAU IX

Isotherme + 4°C

Ensemble ou reste*		Solution		Phases Solides
Cs_2CO_3 %	CsOH %	Cs_2CO_3 %	CsOH %	
74,1	0	71,5	0	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$
69,4	5,5	64,3	7,1	"
64,2	11,7	53,9	17,2	"
56,7	18,5	45,7	25,5	"
49,1	26,6	33,2	38,1	"
36,5	38,7	20,8	51,0	"
24,0	51,3	11,7	61,9	"
22,1	56,1	9,0	67,1	"
19,1	61,2	12,0	68,2	"
26,0*	56,6 *	16,8	64,9	$2 \text{CsOH}, 3\text{H}_2\text{O} - \text{Cs}_2\text{CO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$
12,5	70,1	16,8	64,9	" "
9,9*	71,8 *	13,0	68,1	$2 \text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$
7,8	73,7	8,3	72,6	"
4,1*	76,7 *	5,6	74,6	"
2,3	79,4	3,6	77,1	"
0	81,0	0	80,0	"

Isotherme + 15°C

La branche decarbonate trihydraté est encore très importante. A cette température, le monohydrate de la césine se manifeste.

On a un invariant entre CsOH , H_2O et $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ pour la composition 22,7 % Cs_2CO_3 et 60,2 % CsOH .

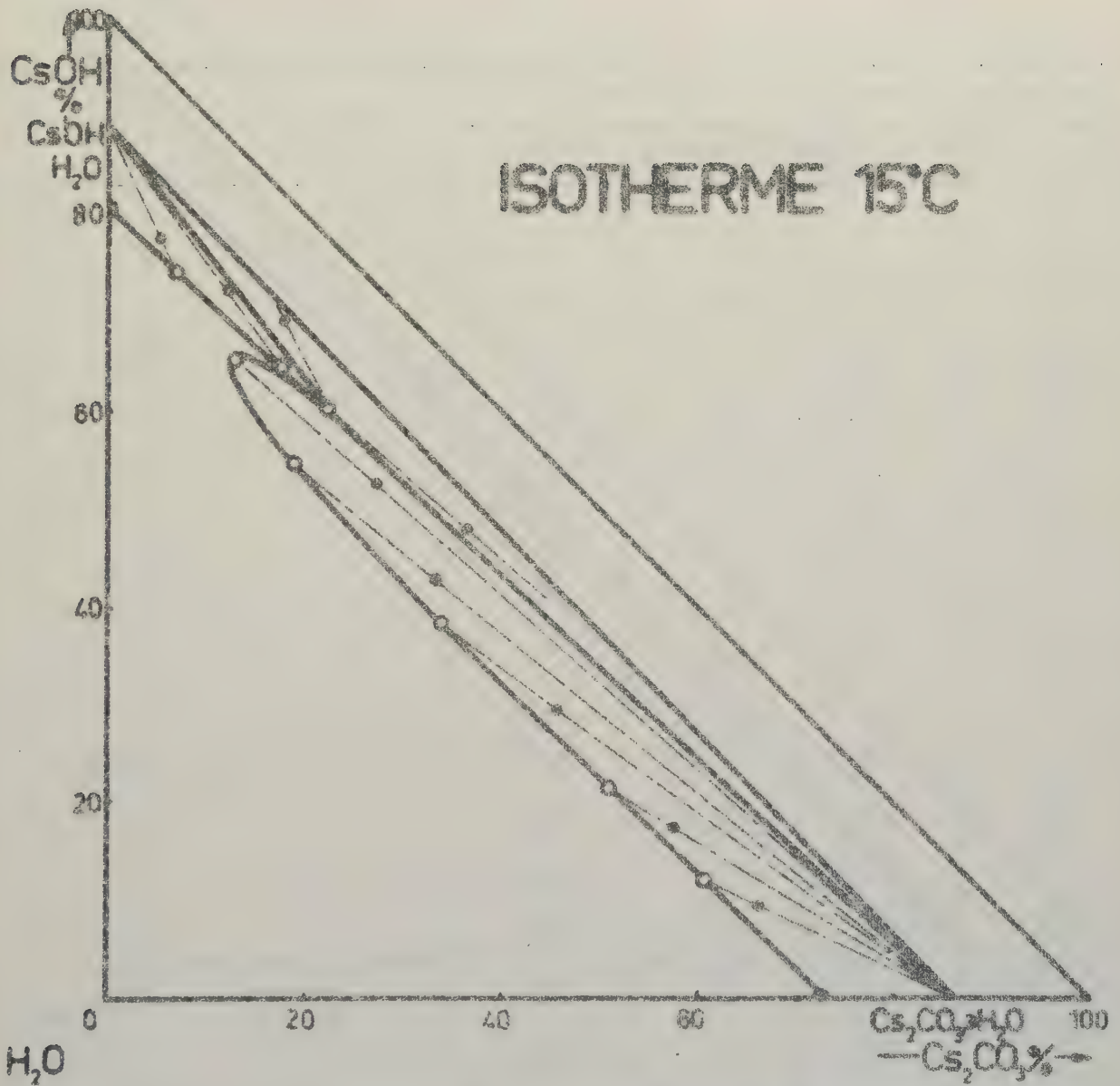
L'ensemble des points est représenté sur la figure 23. Les résultats sont groupés dans le tableau X.

Isotherme + 50°C

A 50°C, les phases solides en présence sont les mêmes qu'à 15°C mais on constate que l'hydroxyde $\text{CsOH}, 1 \text{H}_2\text{O}$ a un vaste domaine d'existence puisque sa branche de solubilité a sensiblement la même longueur que celle du carbonate de césium.

On a une solution invariante entre $\text{CsOH}, \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$, pour la composition 42,9 % en Cs_2CO_3 et 42,0 % en CsOH .

L'ensemble des points est représenté sur la figure 24. Les résultats sont groupés dans le tableau XI.

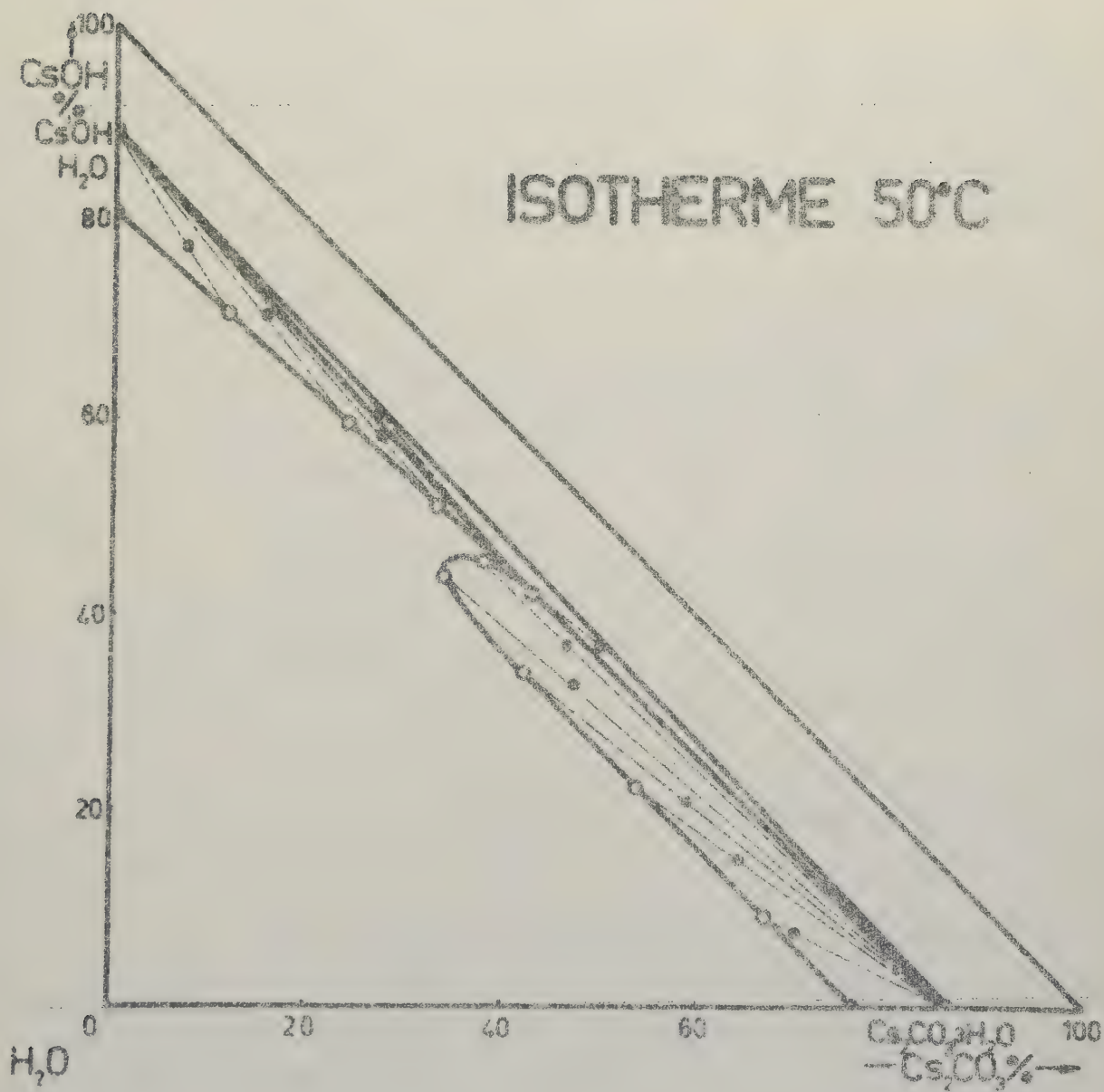


-Figure 23-

TABLEAU X

Isotherme + 15°C

Ensemble ou reste *		Solution		Phases Solides
Cs ₂ CO ₃ %	CsOH %	Cs ₂ CO ₃ %	CsOH %	
73,1	0	72,8	0	Cs ₂ CO ₃ , 3 H ₂ O
66,3	9,2	60,4	12,3	"
57,5	17,3	50,8	21,6	"
45,6	28,7	38,1	33,9	"
39,0*	36,1 *	27,6	45,0	"
23,2	51,0	18,9	54,4	"
32,4*	45,0 *	14,4	60,2	"
27,4	52,5	13,2	65,4	"
40,9	41,9	16,6	64,0	"
17,9	69,1	22,7	60,2	CsOH, H ₂ O-Cs ₂ CO ₃ , 3H ₂ O
36,6*	47,7 *	22,7	60,2	" "
12,4	72,0	17,5	64,4	CsOH, H ₂ O
8,5*	75,1 *	12,6	69,0	"
5,4	77,3	7,1	74,0	"
0	82,1	0	80,6	"



- Figure 24 -

TABLEAU XI

Isotherme + 50°C

Ensemble ou reste*		Solution		Phases Solides
Cs_2CO_3 %	CsOH %	Cs_2CO_3 %	CsOH %	
0	85,0	0	81,2	$\text{CsOH}, \text{H}_2\text{O}$
7,6	77,5	11,8	70,6	"
15,4	70,4	24,1	59,3	"
26,2	59,5	33,5	51,3	"
67,0 *	19,8*	42,9	42,0	$\text{CsOH}, \text{H}_2\text{O} - \text{Cs}_2\text{CO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$
36,8 *	50,2*	42,9	42,0	" "
46,1	37,3	38,0	45,3	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$
47,4 *	32,9*	33,0	44,1	"
58,8	21,1	42,3	34,0	"
64,1*	15,3*	53,8	22,5	"
70,1	7,3	66,8	9,2	"
77,8	0	75,8	0	"

DIAGRAMME POLYTHERMIQUE

Les isothermes tracées précédemment sont des coupes du diagramme polythermique perpendiculairement à l'axe des températures.

En superposant toutes ces isothermes, nous obtenons la projection de ce diagramme sur le plan des compositions (figure 25).

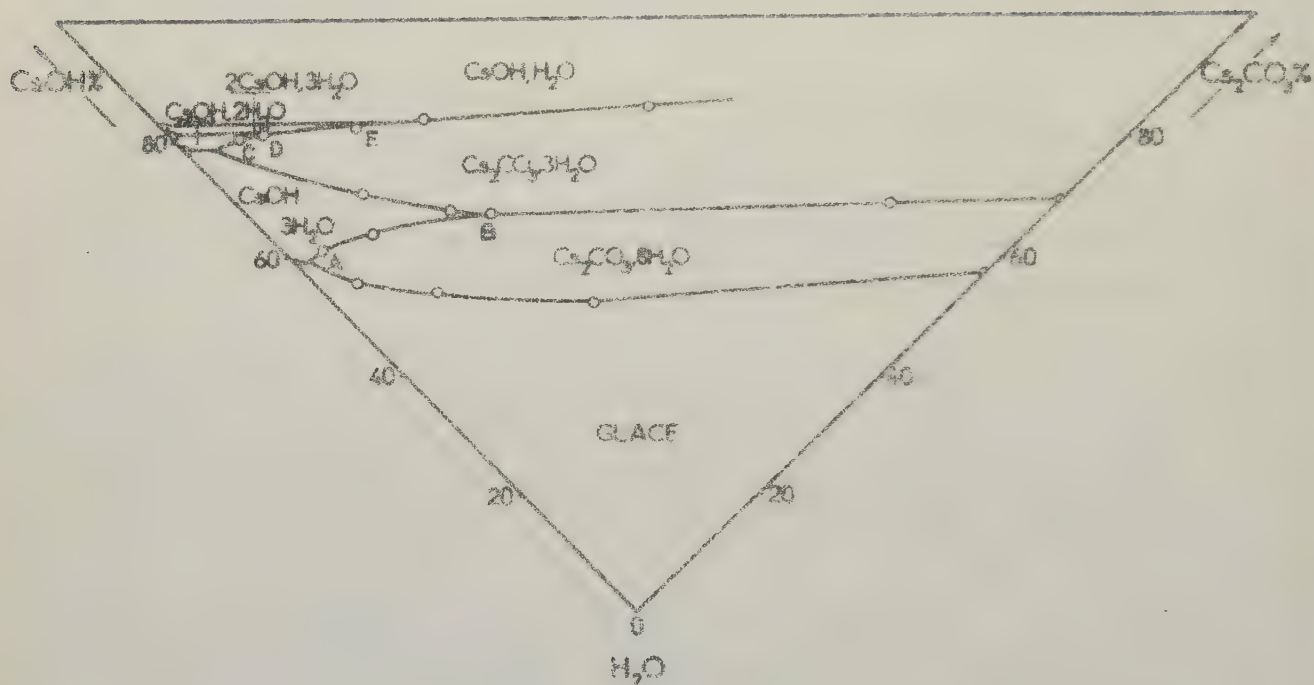
Les points invariants de chacune des isothermes (dont les coordonnées sont groupées dans le tableau XII), se placent sur les courbes monovariantes du diagramme polythermique. Ces courbes se rencontrent en des points triples (eutexies, péritexies ou points transitoires), intersections de trois nappes.

Nous avons fait également une projection sur le plan du système binaire eau-hydroxyde de césium (figure 26). Les invariants ternaires y sont aussi mis en évidence. Ils sont au nombre de cinq et sont représentés sur les figures par les points A, B, C, D et E.

Une étude simultanée des deux projections permet d'obtenir une valeur approchée des coordonnées de ces points et d'avoir une idée sur leur nature.

Par l'étude des courbes d'échauffement de mélanges ternaires convenablement choisis, l'analyse thermique nous a permis de confirmer nos hypothèses et de donner une valeur exacte des températures des paliers d'invariance.

Prenons, par exemple, le cas de la détermination des températures des points A et B. La figure 27 présente la courbe d'échauffement d'un mélange dont la composition globale est représentée par le point M. Pour mieux expliquer le cheminement, nous allons supposer que nous refroidissons le mélange.



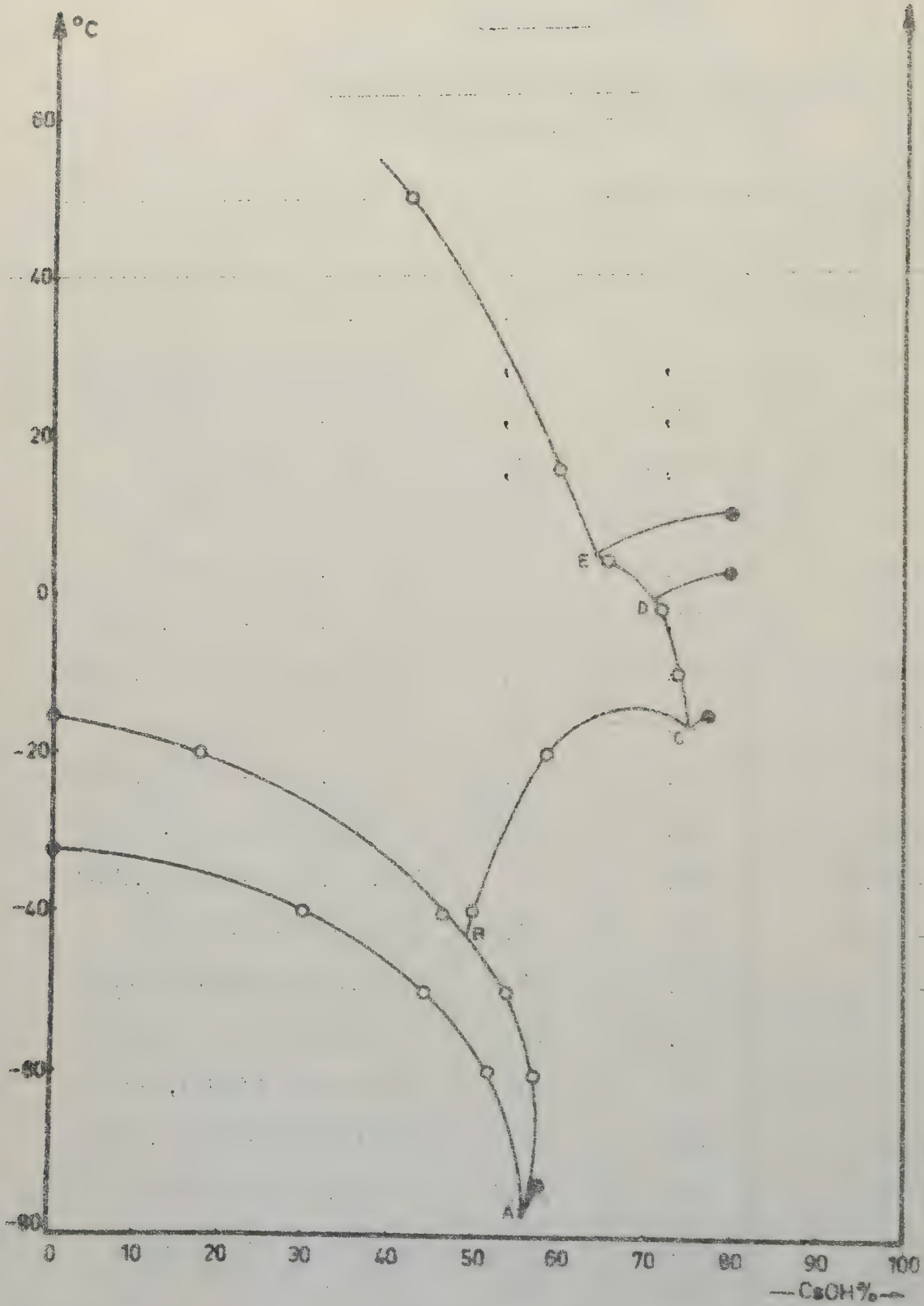
Projection horizontale du diagramme polythermique du système ternaire Cs_2CO_3 - CsOH - H_2O limitée à 50°C

TABLEAU XII

Lignes monovariantes du système ternaire

Cs_2CO_3 - CsOH - H_2O jusqu'à 50°C

Température $^\circ\text{C}$	Composition $\text{Cs}_2\text{CO}_3\%$ $\text{CsOH}\%$		Phases Solides
- 73,6	0	57,6	$\text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$ - glace
- 60	3,2	51,6	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$ - glace
- 60	12,7	57,4	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$ - $\text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$
- 50	9,3	44,0	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$ - glace
- 50	8,4	54,2	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$ - $\text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$
- 40	23,6	29,8	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$ - glace
- 40	17,2	50,1	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ - $\text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$
- 40	20,6	45,9	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ - $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$
- 32	57,9	0	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$ - glace
- 20	54,8	14,2	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$ - $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$
- 20	11,6	58,6	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ - $\text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$
- 15,6	69,0	0	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$ - $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$
- 15,5	0	77,0	$\text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$ - $\text{CsOH}, 2 \text{H}_2\text{O}$
- 10	5,3	74,4	$\text{CsOH}, 2 \text{H}_2\text{O}$ - $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$
- 2	8,0	72,0	$\text{CsOH}, 2 \text{H}_2\text{O}$ - $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$
+ 2,5	0	79,2	$\text{CsOH}, 2 \text{H}_2\text{O}$ -2 $\text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$
+ 4	16,8	64,9	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ -2 $\text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$
+ 10	0	80,4	2 $\text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$ - $\text{CsOH}, \text{H}_2\text{O}$
+ 15	22,7	60,2	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ - $\text{CsOH}, \text{H}_2\text{O}$
+ 50	42,9	42,0	$\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ - $\text{CsOH}, \text{H}_2\text{O}$



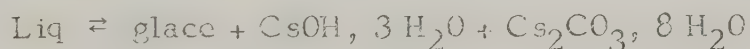
- Figure 26 -

Nous avons d'abord refroidissement du liquide à composition constante. A la température T_M , il y a apparition des premiers cristaux de $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$. La variance diminue alors d'une unité et la courbe présente une brisure. Lorsque le refroidissement se poursuit, la composition du liquide se déplace, en projection horizontale sur la droite joignant M au point représentatif de l'espèce chimique $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$. Au point N (température T_N), une nouvelle phase apparaît, $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$ et le point représentatif du liquide se déplace alors sur la courbe monovariante séparant les nappes du trihydrate et de l'octahydrate.

Au point B (température T_B) on observe un palier correspondant à l'apparition d'une troisième phase : $\text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$ puis on a une nouvelle chute de température suivie d'un nouveau palier A. On a, ensuite, refroidissement des trois phases solides (figure 28).

Le point B correspond au point triple relatif à l'intersection des nappes de cristallisation de trois hydrates. En projection horizontale, la figure formée par B et les points représentatifs de ces espèces ($\text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$) est un quadrilatère convexe. B est un point transitoire.

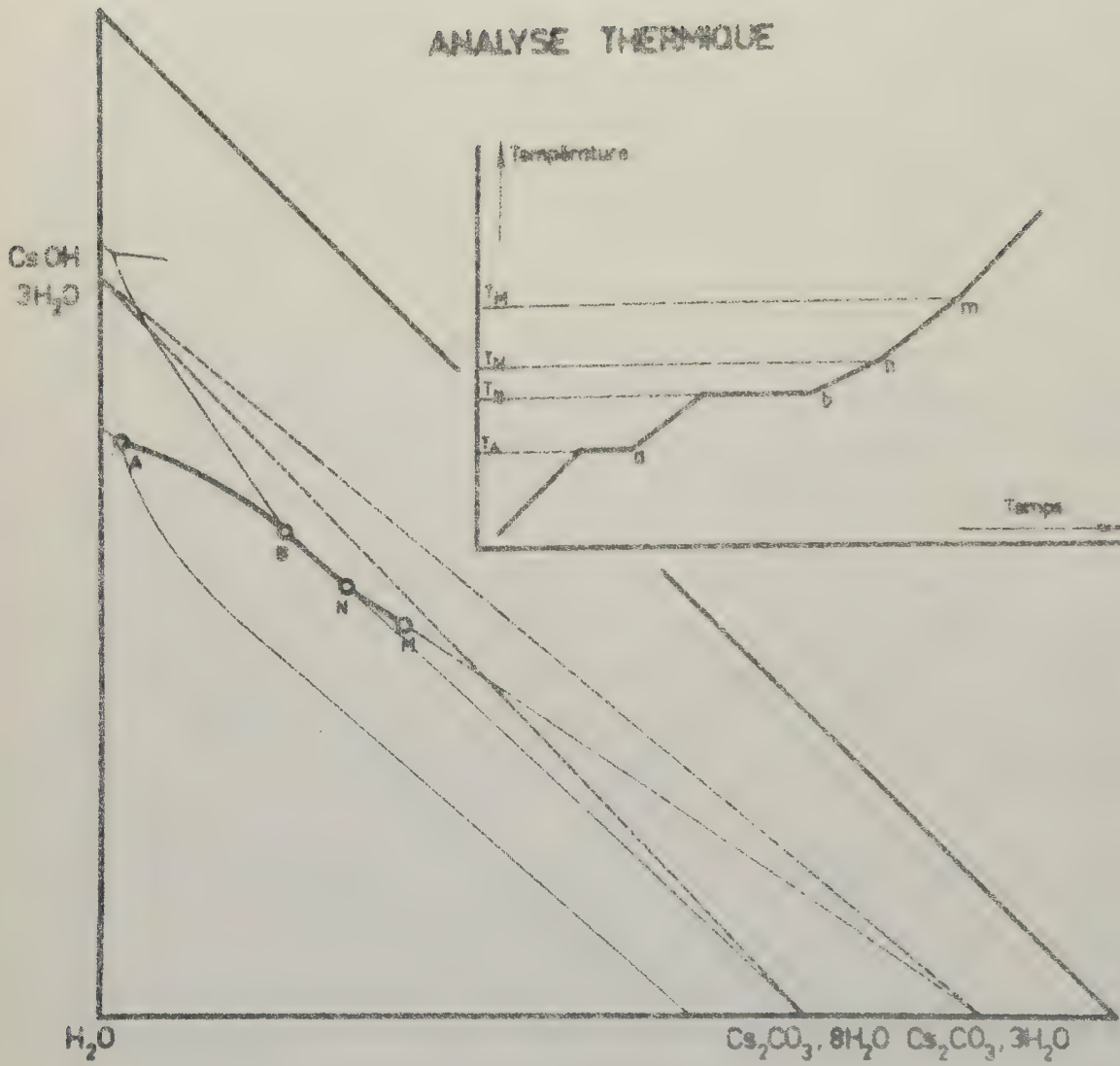
A la température T_A , on observe l'équilibre T :



A est un point d'eutexie du système.

Un choix, fait dans le même but, de mélanges à proximité des points invariants C ; D et E, nous a donné des valeurs des températures en accord avec ces hypothèses faites après l'étude des projections du diagramme polythermique.

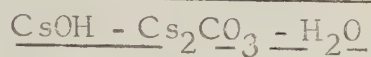
L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau XIII.



- Figure 27 -

TABLEAU XIII

Points caractéristiques du système



Point Nature		Composition		Température °C	Phases solides
		Cs ₂ CO ₃ %	CsOH %		
Eutexie	A	1,5	56,5	- 77,6	glace Cs ₂ CO ₃ , 8H ₂ O CsOH, 3H ₂ O
Transition	B	12,0	48,5	- 41,4	Cs ₂ CO ₃ , 8H ₂ O Cs ₂ CO ₃ , 3H ₂ O CsOH, 3H ₂ O
Eutexie	C	2,6	74,8	- 16,2	Cs ₂ CO ₃ , 3H ₂ O CsOH, 3H ₂ O CsOH, 2H ₂ O
Transition	D	10,6	70,4	1,7	Cs ₂ CO ₃ , 3H ₂ O CsOH, 2H ₂ O 2CsOH, 3H ₂ O
Transition	E	17,4	64,4	6,4	Cs ₂ CO ₃ , 3H ₂ O 2CsOH, 3H ₂ O CsOH, H ₂ O

LE DIAGRAMME POLYTHERMIQUE DANS L'ESPACE

La figure 29 donne une vue perspective du système ternaire $\text{Cs}_2\text{CO}_3\text{-CsOH-H}_2\text{O}$, limitée par l'isotherme $+ 50^\circ\text{C}$.

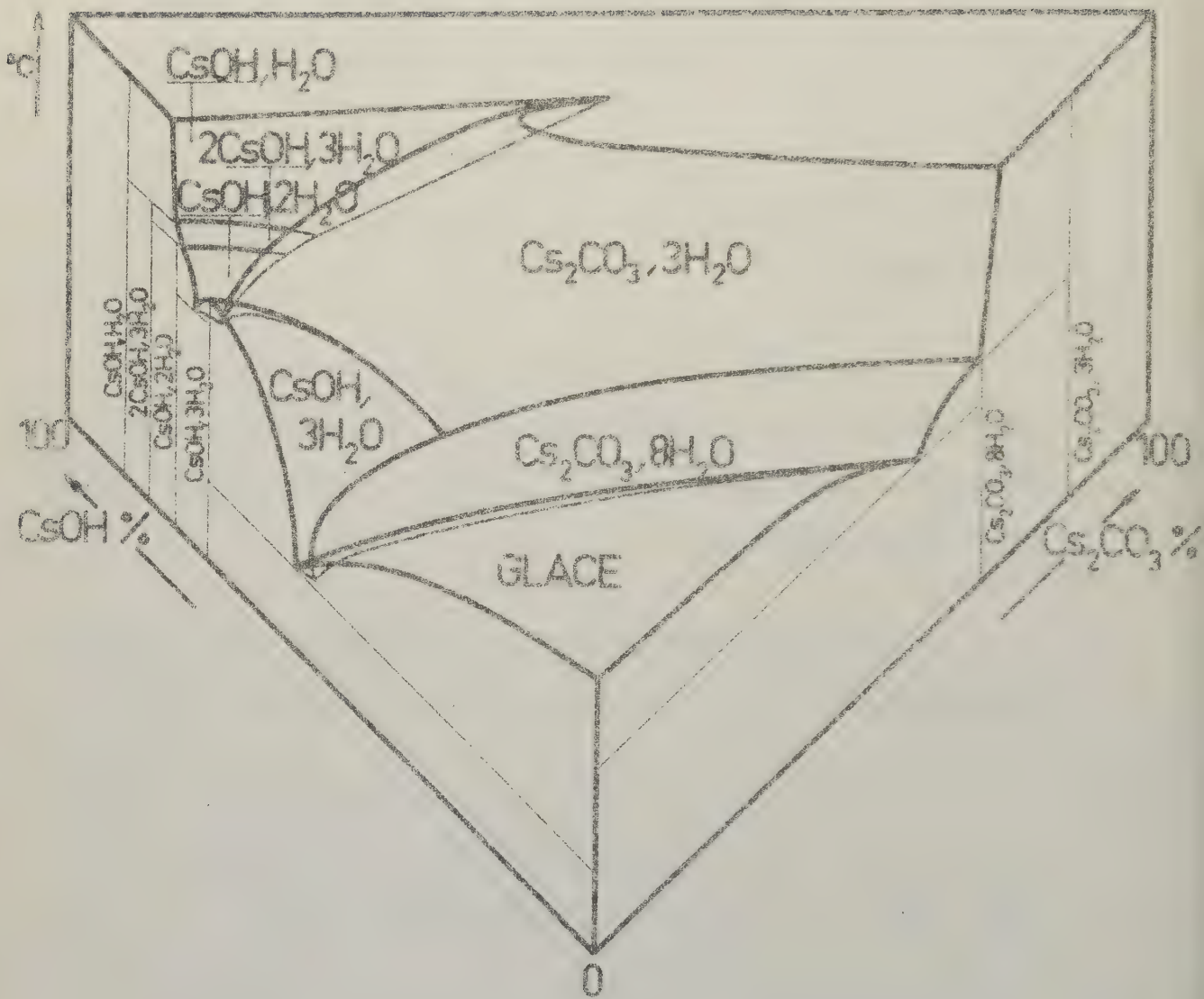
Au-dessous de cette température, il comporte sept nappes correspondant chacune au domaine d'existence d'une phase solide pure.

Le domaine de la glace est limitrophe de celui du carbonate de césium octahydrate sur la presque totalité de son étendue. La ligne monovariante le séparant de l'hydroxyde de césium $3 \text{H}_2\text{O}$ étant très courte.

La nappe la plus étendue correspond à $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$. Elle rencontre tous les autres domaines, sauf celui de la glace.

$2 \text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$ se manifeste par une bande très étroite limitée vers le haut par la surface relative à la solubilité de $\text{CsOH}, \text{H}_2\text{O}$ et, vers le bas, par celle de $\text{CsOH}, 2 \text{H}_2\text{O}$.

Un système quasi binaire se manifeste entre les deux sels à fusion congruente $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$.



LE SYSTEME TERNAIRE $\text{Cs}_2\text{CO}_3\text{-CsOH-H}_2\text{O}$

CONCLUSION

Au cours de ce travail, le diagramme ternaire eau-césine-carbonate de césium a été tracé en totalité jusqu'à la température de 50°C.

Sept nappes sont mises en évidence, correspondant à la glace, à deux hydrates du carbonate de césium ($\text{Cs}_2\text{CO}_3, 8 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$) et à quatre hydrates de la césine ($\text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$; $\text{CsOH}, 2 \text{H}_2\text{O}$; $2 \text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$; $\text{CsOH}, \text{H}_2\text{O}$).

Les seules espèces chimiques observées sont des sels doubles : carbonate de césium et eau, hydroxyde de césium et eau.

Ce travail permet de confirmer les résultats obtenus au cours de l'étude des systèmes binaires. En particulier, l'identification du sel $2 \text{CsOH}, 3 \text{H}_2\text{O}$ dans le ternaire ne pose aucun problème alors que dans le système binaire la mise en évidence de cet hydrate a été délicate (12).

Toutes les phases métastables sont retrouvées, à l'exception de $\text{Cs}_2\text{CO}_3, 5 \text{H}_2\text{O}$ qui nécessite, pour apparaître, un traitement thermique particulier.

Une comparaison avec les systèmes ternaires eau-soude-carbonate de sodium et eau-potasse-carbonate de potassium, déjà établis, montre que la solubilité du carbonate dans les solutions alcalines concentrées augmente régulièrement quand on passe du sodium au potassium puis au césium.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - A.P. ROLLET, R. COHEN-ADAD, C. FERLIN
C.R. Acad. Sc., 256, 1963, p. 5580
- 2 - L. CARBONNEL, A.P. ROLLET
C.R. Acad. Sc., 256, 1963, p. 2178
- 3 - R. COHEN-ADAD, C. RUBY
C.R. Acad. Sc., 258, 1964, p. 6163
- 4 - R. COHEN-ADAD, A. TRANQUARD
Bull. Soc. Chim., 1963, p. 1293
- 5 - A. TRANQUARD
Bull. Soc. Chim., 1964, p. 1641
- 6 - A. TRANQUARD
Bull. Soc. Chim., 1964, p. 264
- 7 - A. TRANQUARD
Rev. Chim. Min., 2, 1965, P. 435
- 8 - L. CARBONNEL
Bull. Soc. Chim., 1959, p. 1990
- 9 - L. CARBONNEL
Thèse, Paris, 1961
- 10 - A. CHRETIEN
Ann. Chim. 1929, 12, p. 26
- 11 - SCHREINMAKERS
Z. Phys. Chem., 11, 1893, p. 76

- 12 - C. FERLIN
Thèse, Lyon, 1965
- 13 - R. CCHEN-ADAD, C. FERLIN, A. TRANQUARD
Bull. Soc. Chim., 1968, 1, p. 71
- 14 - A.P. RCLLET,
C.R.Acad. Sc., 1935, 200, p. 1763,
1936, 202, p. 1863
- 15 - A.P. RCLLET et ANDRES
Bull. Soc. Chim., 1931, p. 847
- 16 - A.P. RCLLET, R. CCHEN-ADAD, J. CHOUCROUN
Bull. Soc. Chim., 1959, p. 146
- 17 - A. TRANQUARD
Thèse Lyon, 1965
- 18 - A.P. RCLLET, R. CCHEN-ADAD et Collaborateurs,
Rev. Chim. Min., 1, 1964, p. 451

TABLE DES MATIERES

	P.
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : Détermination des équilibres liquide-solide dans les systèmes ternaires.....	5
A - Mesure de solubilités	7
B - Analyse thermique	19
CHAPITRE II : Produits utilisés, dosage.....	25
A - Produits utilisés.....	27
B - Analyse des solutions.....	29
CHAPITRE III : Le système ternaire H_2O , $CsOH$, Cs_2CO_3	35
A - Systèmes binaires.....	38
B - Les isothermes du système.....	42
C - Le diagramme polythermique.....	67
CONCLUSION.....	77
BIBLIOGRAPHIE.....	79

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

POMPES A ULTRA-VIDE

Vu :

Les Membres du Jury

R. PARIS	Président
J. BOUSQUET	Examineur
R. CCHEN-ADAD	"
A. TRANQUARD	"

Vu et Approuvé :
le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :
Lyon, le 14 octobre 1968

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
P. LOUIS.

